

I. *Chemisch analytische Beiträge;*
von Heinr. Rose.

Ueber die quantitative Bestimmung des Quecksilbers und
über die Trennung desselben von anderen Metallen.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür mittelst phosphorichter
Säure.

Eine sehr häufig angewendete Methode, das Quecksilber in seinen Verbindungen und in Lösungen quantitativ zu bestimmen, ist die, dasselbe mittelst Zinnchlorürs zu metallischem Quecksilber zu reduciren, und dieses dem Gewichte nach zu bestimmen. Jeder aber, der sich dieser Methode bedient hat, wird sich überzeugt haben, dass sie mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, die besonders darin bestehen, dass man das reducirte Metall bisweilen sehr schwer zu größeren Metallkugeln vereinigen kann, und dass man es oft als schwarzes Pulver erhält, das Verunreinigungen einschließen kann. Es ist dies besonders der Fall, wenn man sich eines Zinnchlorürs bedient, das durch die Länge der Zeit mehr oder weniger oxydirt worden ist. Jedenfalls erhält man nur genaue Resultate, wenn man große Vorsicht und möglichste Reinlichkeit anwendet, und nur in Gefäßen arbeitet, die vollkommen von jeder unsichtbaren Fetthaut befreit worden sind.

Nach langer Erfahrung habe ich mich überzeugt, dass die beste Methode, das Quecksilber in seinen Lösungen quantitativ zu bestimmen, die ist, es mittelst Chlorwasserstoffsäure und phosphorichter Säure in Quecksilberchlorür zu verwandeln, das mit größerer Genauigkeit bestimmt

und gewogen werden kann, als das metallische Quecksilber.

Die phosphorichte Säure ist wohl schon früher bisweilen zur Bestimmung des Quecksilbers angewandt worden, doch nicht so allgemein, als sie es verdient. Man hat andererseits häufiger sich bemüht, die Menge der phosphorichten Säure in einer Lösung durch Quecksilberchlorid zu bestimmen, und ich selbst habe schon vor sehr langer Zeit die Zusammensetzung der unterphosphorichten Säure auf diese Weise zu erforschen gesucht ¹⁾.

Die Lösungen der Quecksilberverbindungen werden, wenn Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, durch die phosphorichte Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur zu Quecksilberchlorür reducirt. Man kann die Temperatur selbst bis zu $+60^{\circ}$ steigern, ohne dafs bei einem Ueberschufs von phosphorichter Säure das Quecksilberchlorür zu Metall reducirt wird. Erst wenn diese Temperatur überschritten, und bis zum Kochen gesteigert worden ist, findet und dann besonders nur bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die Reduction bis zu Metall statt.

Es ist aber vorzuziehen, das Quecksilber durch die phosphorichte Säure nur bis zu Quecksilberchlorür zu reduciren. Dasselbe kann leicht ausgewaschen werden, und trocknet man es nach dem Auswaschen auf einem gewogenen Filtrum bei 100° , so kann man sehr genau seine Menge und die des Quecksilbers in der Verbindung bestimmen.

Als Reductionsmittel wendet man nicht reine phosphorichte Säure, sondern die Säure an, welche man durchs Zerfliessen des Phosphors in feuchter Luft sehr leicht und in grofser Menge erhalten kann. Dieselbe enthält bekanntlich mehr oder weniger Phosphorsäure, deren Gegenwart indessen von keinem Nachtheile ist.

Will man aus einer Lösung des Quecksilbers dasselbe durch phosphorichte Säure als Chlorür niederschlagen, so

1) Pogg. Ann. Bd. 9, S 561.

fügt m
zu, w
darin
dadurc
fügt m
entste
ersten
Zeit.
12 Stu
geschie
beschl
sie ist
lindes
fürcht
Der v
ab; m
wenig
sam,
den f
etwas
vollst
etwas
D
auch
sung
niede
entha
trirt,
genw
bers
V
bei g
so v
keit
kann
darf
troch

fügt man zuerst zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, wenn nicht schon diese Säure oder ein Chlormetall darin enthalten ist (bei Gegenwart von Oxydul entsteht dadurch schon ein Niederschlag von Chlörür), und dann fügt man die Lösung der phosphorichten Säure hinzu. Es entsteht, namentlich in sehr verdünnten Lösungen, oft in den ersten Augenblicken keine Fällung, wohl aber nach einiger Zeit. Durchs Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist nach 12 Stunden alles Quecksilber als Chlörür vollständig ausgeschieden. Durch eine gelinde Erhöhung der Temperatur beschleunigt man zwar sehr die Ausscheidung des Chlörürs; sie ist aber nicht nothwendig, und man kann selbst ein gelindes Erhitzen unterlassen, wenn man auch nicht zu befürchten braucht, daß das Chlörür sich zu Metall reducire. Der weiße Niederschlag des Chlörürs setzt sich sehr gut ab; nur wenn die Lösung keine oder vielmehr nur sehr wenig freie Säure enthält, geschieht das Absetzen sehr langsam, und dann kann, selbst wenn man erst nach 12 Stunden filtrirt, der Niederschlag eine geringe Neigung haben, etwas trübe durchs Filtrum zu laufen, was man indessen vollständig verhindert, wenn man etwas Säure, namentlich etwas Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise ist auch in sofern wichtig, als das Quecksilber aus der Lösung sich vollständig als Chlörür durch phosphorichte Säure niederschlagen läßt, wenn auch viel Salpetersäure darin enthalten ist; die Lösung muß dann nur nicht zu concentrirt, sondern verdünnt seyn. Bekanntlich wird bei Gegenwart von Salpetersäure die Bestimmung des Quecksilbers durch Zinnchlörür sehr unsicher.

Wenn man das gefällte Chlörür 12 Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur hat stehen lassen, so ist es so vollständig ausgeschieden, daß in der filtrirten Flüssigkeit keine Spur davon zu entdecken ist. Das Auswaschen kann mit heißem Wasser geschehen. Den Niederschlag darf man bei keiner höheren Temperatur als bei 100° trocknen. Er ist immer vollständig weiß, auch wenn man

die Fällung bei einer gelinden Temperatur-Erhöhung bewirkt hat.

Die Ausscheidung des Quecksilberchlorürs durch phosphorichte Säure erfolgt eben so gut bei Gegenwart von grossen Mengen von alkalischen Chlormetallen, als wenn diese fehlen. Es ist diess von Wichtigkeit. Bei Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure erfolgt die völlige Ausscheidung des Chlörürs früher als in neutralen Lösungen.

Um zu sehen, welchen Einfluss freie Säuren auf die Fällung des Quecksilbers als Chlörür durch phosphorichte Säure ausüben, wurde zu einer Quecksilberchloridlösung phosphorichte Säure, aber ohne Zusatz einer andern Säure hinzugefügt, ferner wurde eine Quecksilberchloridlösung mit phosphorichter Säure und mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, und endlich wurde Quecksilberchloridlösung mit phosphorichter Säure, mit Chlorwasserstoffsäure und mit Salpetersäure gemengt. Alle Lösungen wurden bis etwa zu 60° erwärmt. Es entstand der weisse Niederschlag des Chlörürs in allen drei Lösungen so ziemlich zu derselben Zeit, aber in den beiden mit Säure gemischten Lösungen setzte sich derselbe schnell klar ab, die Lösung indessen, zu welcher keine Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzugefügt worden war, blieb lange milchicht, wurde erst nach 18 Stunden klar, und beim Filtriren lief die Flüssigkeit zuerst milchicht, und erst nach wiederholten Zurückgießen klar durchs Filtrum; alle drei Niederschläge ließen sich übrigens sehr leicht auswaschen; das Auswaschen geschah mit heissem Wasser.

Von 1,736 Grm. Quecksilberchlorid erhielt Hr. Oesten durch phosphorichte Säure ohne Zusatz einer andern Säure 1,499 Grm. Quecksilberchlörür; es hätten 1,509 Grm. erhalten werden müssen.

Von 1,012 Grm. Quecksilberchlorür erhielt er durch phosphorichte Säure mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure 0,881 Grm. Quecksilberchlörür statt 0,879 Grm., welche jener Menge von Chlorid entsprechen.

1,267 Grm. Quecksilberchlorid gaben ihm durch phos-

phosphorichte Säure mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure 1,100 Grm. Quecksilberchlorür. Für jene Menge von Chlorid sind 1,101 Grm. Chlorür das Aequivalent.

Man sieht also, daß durch einen Zusatz von Säuren gerade die besten Resultate erhalten werden. Daß ohne Zusatz derselben ein minder richtiges Resultat sich ergab, rührt davon her, daß das Chlorür im Anfange milchicht durchs Filtrum ging, wodurch wohl der geringe Verlust entstand.

Aehnliche Versuche wurden angestellt mit Lösungen von Quecksilberchlorid, zu welchen nur Chlornatrium, dann zu welchen Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure, und endlich zu welchen Chlorammonium hinzugefügt wurde. In allen Fällen wurde das Quecksilber so völlig gefällt, daß in den vom Chlorür abfiltrirten Flüssigkeiten nicht die mindeste gelbe Färbung durch Schwefelwasserstoffwasser wahrgenommen werden konnte.

Will man durch die phosphorichte Säure das Quecksilber nicht als Chlorür, sondern als Metall abscheiden, so muß man nach dem Zusetzen derselben das Ganze bis zum Kochen erhitzen. Das zuerst entstandene Chlorür wird dann erst grau, aber es verwandelt sich nicht eher in Kügelchen von Metall als bis man etwas verdünnte Schwefelsäure oder besser Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Ohne den Zusatz von freier Säure findet die Reduction nur sehr schwierig statt. Man sucht darauf die kleinen Kügelchen des Metalls zu größeren zu vereinen, und verfährt dabei ganz so, wie bei der Reduction einer Quecksilberverbindung durch Zinnchlorür.

Es ist indessen bei weitem vorzuziehen, durch die phosphorichte Säure das Quecksilber als Chlorür zu fällen. Denn es ist sehr schwer durch phosphorichte Säure das Quecksilber so vollkommen zu Metall zu reduciren, daß die ausgeschiedenen Kügelchen desselben ganz frei von Chlorür sind. Haben sie sich nicht zu großen Kugeln vereinigt, und hat sich mehr ein metallisches Pulver ausgeschieden,

so hinterläßt dasselbe gewöhnlich bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure gröfsere oder geringere Mengen von Quecksilberchlorür. Es gelang nie, ganz richtige Resultate durch die Reduction des Quecksilbers zu Metall vermittelt der phosphorichten Säure zu erhalten; man erhält nur dann genaue Resultate, wenn man die Reduction bis zu Chlorür bewirkt, und hat nicht so viele Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie bei der Reduction zu Metall, bei welcher überhaupt ein kleiner Verlust schwer zu vermeiden ist, und welche immer eine gewisse Uebung erfordert. Das Chlorür läßt sich ferner vollkommen bei 100° ohne den mindesten Verlust trocknen, das metallische Quecksilber darf weder bei dieser, noch auch bei einer minder erhöhten, sondern nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium getrocknet werden.

Die Bestimmung des Quecksilbers aus seinen Lösungen durch phosphorichte Säure hat noch den grofsen Vortheil, dafs man durch dieselbe das Quecksilber von sehr vielen Metallen trennen kann, die sich dann in der vom Chlorür oder vom Metall getrennten Flüssigkeit bestimmen lassen. Hat man das Quecksilber durch Zinnchlorür ausgeschieden, so ist die Bestimmung der andern Metalle oft mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft, dafs man sie lieber ganz unterläßt.

Die Trennung des Quecksilbers vom *Kupfer* gelingt durch phosphorichte Säure sehr gut, und diese Methode der Trennung hat noch den grofsen Vortheil, dafs es von gar keinem Einflufs ist, ob das Quecksilber als Oxyd oder als Oxydul, oder als ein Gemenge beider Oxydationsstufen vorhanden ist. Ist es als Oxydul vorhanden, so wird die Trennung zwar schon vollständig durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure allein bewirkt; es ist indessen schwer und wohl unmöglich, das Quecksilber so in einer Lösung zu erhalten, dafs sich nicht gröfsere oder geringere Spuren davon in Oxyd verwandeln. Sicherer verfährt man daher immer, wenn man nach der Fällung des Quecksilberchlorürs mittelst Chlorwasserstoffsäure noch phosphorichte Säure

hinzufügt, um die etwa vorhandenen Spuren von Quecksilberoxyd in Chlorür zu verwandeln.

Von 1,635 Grm. Quecksilberchlorid, dessen Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt wurde, erhielt Hr. Oesten nach Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure und phosphorichter Säure 1,419 Grm. Quecksilberchlorür, welche 1,632 Grm. Quecksilberchlorid entsprechen.

Wenn die Fällung des Quecksilberchlorids bei gewöhnlicher Temperatur, oder auch bei etwas erhöhter Temperatur mittelst der phosphorichten Säure stattfindet, so hat man keine Einmischung von Kupferchlorür, oder (bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd) von schweflichtsaurem Kupferoxydul-Kupferoxyd zu befürchten. Beides aber kann sich bilden, wenn man durchs Kochen das Quecksilber zu metallischem Quecksilber reduciren will.

Auch selbst vom *Wismuthoxyd* können die Oxyde des Quecksilbers mittelst der phosphorichten Säure getrennt werden, wenn man Chlorwasserstoffsäure in hinreichender Menge hinzufügt, das nicht basisches Chlorwismuth zugleich fallen kann. Das Quecksilberchlorür muß zuerst mit Wasser ausgewaschen werden, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist und darauf mit reinem Wasser. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann das Wismuth als basisches Chlorid gefällt werden, wenn man durch ein Alkali die Lösung der Sättigung nahe bringt, und dann viel Wasser hinzufügt. Aus dem Gewichte des gefällten basischen Chlorwismuths läßt sich indessen die Menge des Wismuths nicht berechnen; es enthält Phosphorsäure und phosphorichte Säure, und weniger Wismuthoxyd, als das reine basische Chlorid. Man muß es daher mit Cyankalium schmelzen, um das Wismuth darin in metallisches Wismuth zu verwandeln. Man kann auch die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, und aus dem Schwefelwismuth durchs Schmelzen mit Cyankalium das metallische Wismuth darstellen.

Als Hr. Oesten 1,520 Grm. Quecksilberchlorid mit salpetersaurem Wismuthoxyd gemeinschaftlich in Chlorwasser-

stoffsäure löste, erhielt er durch phosphorichte Säure 1,303 Grm. Quecksilberchlorür, welche 1,509 Grm. Quecksilberchlorid entsprechen. Der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultate ist in diesem Falle etwas bedeutend.

Auf dieselbe Weise wie vom Kupferoxyd können die Oxyde des Quecksilbers mittelst der phosphorichten Säure bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure auch vom *Cadmiumoxyd*, sowie auch von solchen Oxyden getrennt werden, welche aus ihren neutralen oder mit Säure versetzten Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können. Bisher ist die Scheidung derselben vom Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt worden, und die Fällung des Quecksilberoxyds als Schwefelquecksilber kann, vorausgesetzt, daß in der Lösung nur Oxyd und nicht zugleich auch etwas Oxydul enthalten ist, ein genaues Resultat geben, da das Schwefelquecksilber zu den wenigen auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen gehört, welche durch die Luft beim Trocknen nicht verändert werden, und das daher seinem Gewichte nach richtig bestimmt werden kann. Die Fällung des Quecksilbers mittelst der phosphorichten Säure mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure hat indessen in vielen Fällen ihre großen Vorzüge, namentlich wenn die Bestimmung der mit den Quecksilberoxyden verbundenen Metalloxyde nicht durch die Gegenwart von phosphorichter Säure und von Phosphorsäure erschwert wird. Diese Fällung der Quecksilberoxyde ist besonders bei der Trennung derselben vom *Zinkoxyde* anzurathen, da aus Lösungen, wenn sie nicht viel von einer starken unorganischen Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoffgas leicht auch etwas Schwefelzink gefällt werden kann. Hat man das Quecksilber als Chlorür gefällt, so ist es am zwecknäßigsten, in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern Oxyde wegen der Anwesenheit der Phosphorsäure und der phosphorichten Säure mittelst des Schwefelammoniums als Schwefelmetalle abzuscheiden.

Auch von den Oxyden des *Antimons* kann das Queck-

silberoxyd aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Oxyde durch phosphorichte Säure getrennt und als Quecksilberchlorür abgeschieden werden, und die Gegenwart von Weinsäure, die zugegen seyn muß, um das Antimonoxyd aufgelöst zu erhalten, ist ohne Nachtheil für diese Abscheidung. Ebenso wird bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die *arsenichte* Säure und die *Arseniksäure* durch phosphorichte Säure von den Oxyden des Quecksilbers geschieden.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Bleioxyd.

Das *Bleioxyd* indessen kann von den Quecksilberoxyden nicht vollständig durch phosphorichte Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure getrennt werden. Es ist nicht zu vermeiden, daß mit dem Quecksilberchlorür auch eine geringe Menge von Chlorblei fällt. Wird das gut ausgewaschene Quecksilberchlorür nach dem Trocknen und Wägen durchs Erhitzen verflüchtigt, so bleibt eine geringe Menge von Chlorblei zurück.

Die zweckmäßigste Methode der Trennung des Bleioxyds von dem Quecksilberoxyd ist die, daß man zu der Auflösung beider Oxyde Schwefelsäure hinzufügt und darauf so viel Alkohol, daß er ungefähr ein Sechstel vom Volum der Flüssigkeit ausmacht. Die Menge der hinzugefügten Schwefelsäure darf nicht zu gering seyn, weil, wenn keine oder nicht hinreichend Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sonst durch Zusatz von Wasser bisweilen gelbes basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, zu welchem etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist.

Hr. Oesten vermischte die Lösung von 1,230 Grm. salpetersaurem Bleioxyd mit Quecksilberchloridlösung und der hinreichenden Menge von Alkohol. Er erhielt 1,127 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; das Aequivalent für die angewandte Menge von salpetersaurem Bleioxyd ist 1,126 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diese Methode der Trennung giebt genauere Resultate, als die, die Oxyde des Quecksilbers und des Bleies in Chloride zu verwandeln, und diese durch Alkohol zu trennen.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd.

Wenn man *Silberoxyd* vom Quecksilberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure trennen will, so muß die Lösung nicht concentrirt, sondern verdünnt seyn. Auch muß man einen zu großen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure vermeiden. Nachdem das Chlorsilber sich abgeschieden hat, gießt man die überstehende Flüssigkeit von demselben ab, und erhitzt das Chlorsilber mit etwas Salpetersäure, fügt dann Wasser hinzu und einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Dann wird filtrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür.

Als Hr. Oesten 2,385 Grm. salpetersaures Silberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischte und darauf durch Chlorwasserstoffsäure das Chlorsilber ausschied, das dann ferner noch auf die beschriebene Weise behandelt wurde, erhielt er 2,009 Grm. Chlorsilber statt 2,012 Grm., des Aequivalents für das angewandte salpetersaure Silberoxyds.

Wenn neben dem salpetersaurem Quecksilberoxyd auch etwas salpetersaures Quecksilberoxydul neben Silberoxyd in der Lösung enthalten ist, so fällt nach Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure neben dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür. Ist diese Lösung verdünnt, so ist es schwer, vor dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure das Quecksilberoxydul durch Zusetzen von Salpetersäure und Erhitzen vollständig in Quecksilberoxyd zu verwandeln. Nachdem aber das Chlorsilber sich abgesetzt hat, und die über demselben stehende Flüssigkeit abgegossen worden ist, ist es leicht, das im Chlorsilber enthaltene Quecksilberchlorür durch Erhitzen mit Salpetersäure in Chlorid und in salpetersaures Oxyd zu verwandeln, und dadurch das Chlorsilber vollständig zu reinigen.

W
und v
säure
beson
des Q
der en
auf.
Chlor
silber
beroxy

Abschei

v.
seinen
als Ch
hält di
hinzuge
so nah
bleibt,
habe in
sauren
verbind
in der
sondern
mentlich
mit Chl
hydrat
sehr un
werfen.

Die
kalische
starken
dafs du
oft ganz
ohne sie
1) Pog

Wenn zu einer salpetersauren Lösung von Silberoxyd und von Quecksilberoxyd nur sehr wenig Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatriumlösung hinzugefügt wird, so entsteht, besonders wenn die Menge des Silberoxyds gering und die des Quecksilberoxyds bedeutend ist, kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich durch Umrühren oder Umschütteln auf. Nur erst wenn so viel Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatriumlösung hinzugefügt worden, daß das Quecksilberoxyd sich in Chlorid verwandeln kann, wird das Silberoxyd abgeschieden.

Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür mittelst der ameisensauren Alkalien.

v. Bonsdorff hatte vorgeschlagen, das Quecksilber aus seinen Lösungen, um es von anderen Metallen zu trennen, als Chlorür mittelst ameisensauren Alkalis zu fällen. Enthält die Lösung keine Chlorwasserstoffsäure; so wird diese hinzugefügt: darauf wird sie durch Kalihydrat der Sättigung so nahe gebracht, daß sie nur ganz unbedeutend sauer bleibt, und sodann ameisensaures Alkali hinzugefügt. Ich habe indessen schon früher bemerkt ¹⁾, daß die ameisensauren Alkalien ihre reducirende Wirkung auf Quecksilberverbindungen gänzlich verlieren können, nicht nur wenn in der Lösung freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, sondern auch durch die Gegenwart von Chlormetallen, namentlich den alkalischen, welche aber entstehen, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte saure Lösung durch Kalihydrat neutralisirt wird. Diese Methode kann daher zu sehr ungenauen Resultaten führen und ist deshalb zu verwerfen.

Die Verwandtschaft des Quecksilberchlorids zu den alkalischen Chlormetallen und zu Chlorverbindungen, welche starken Basen entsprechen, überhaupt ist so bedeutend, daß durch die Gegenwart derselben das Quecksilberchlorid oft ganz andere Eigenschaften gegen Reagentien zeigt, als ohne sie. Selbst die stärksten Basen wie die Alkalihydrate

1) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 500.

können aus einer solchen Lösung Quecksilberoxyd nicht mehr fallen. Wenn man daher eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit sehr vieler Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, so wird aus derselben durch einen Ueberschuß von Alkalihydrat kein Quecksilberoxyd gefällt. Oft entsteht dann, wenn die Menge des entstandenen alkalischen Chlormetalls nicht bedeutend genug war, ein Niederschlag von Quecksilberoxyd, aber nur ein geringer, nach längerem Stehen, und oft kann in einer solchen Lösung Kalihydrat noch Quecksilberoxyd fällen, wenn die schwächeren Basen, Natronhydrat und kohlenaures Kali, dies nicht mehr zu thun im Stande sind.

Es ist indessen bemerkenswerth, daß nicht nur eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung des Quecksilberchlorids diese Erscheinungen zeigt, sondern auch eine Lösung, zu welcher andere Säuren, namentlich Schwefelsäure und Salpetersäure hinzugefügt worden sind. Es ist auffallend, daß Quecksilberchlorid eine ähnliche Verwandtschaft zum schwefelsauren Kali und salpetersauren Kali zeigt, wie zum Chlorkalium.

In einer solchen Lösung des Quecksilberchlorids, wenn sie sehr viel freies Kalihydrat enthält, kann Schwefelammonium nicht die Gegenwart des Quecksilbers anzeigen; denn das dadurch entstandene Schwefelsalz von Schwefelkalium und Schwefelquecksilber ist in einer Lösung von Kalihydrat löslich. Am leichtesten überzeugt man sich in der Lösung von der Gegenwart des Quecksilberchlorids, wenn man entweder dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch phosphorige Säure das Quecksilber als Chlorür fällt (das Quecksilber wird dadurch vollkommen ausgeschieden), oder wenn man die alkalische Lösung durch eine Säure übersättigt und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber fällt.

Die Chloride anderer edler Metalle, wenn sie mit bedeutenden Mengen von alkalischen Chlormetallen verbunden sind, verhalten sich in mancher Hinsicht dem Quecksilberchlorid ähnlich. Es ist dies namentlich beim Goldchlorid

der Fa
serstoff
so kann
Reducti
veranla
bewirk
Menge
beachte
Eisenox
und ich
Die Me
wenn
freie Cl
falls nu
metalle
richtige
die Ver
säure u
als das
darin h
aus ein
wenn s
metalle
wandts
zu dem
werden.
Man ka
die gan
hitzen
lich Sch
liche W
des Gol

1) Aus
gewich
chlorid
zu red

der Fall. Ist dasselbe mit grofsen Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder von alkalischen Chlormetallen gemengt, so kann eine kleine Menge eines Eisenoxydulsalzes nicht die Reduction einer auch nur sehr geringen Menge von Gold veranlassen. Ein Uebermaafs des Eisenoxydulsalzes hingegen bewirkt die Reduction des Goldes sogleich, und die ganze Menge des Goldes wird gefällt. Dieser Umstand ist in so fern beachtenswerth, weil man vorgeschlagen hat, die Menge des Eisenoxyduls durch eine Goldchloridlösung zu bestimmen, und ich selbst habe dieselbe dazu in Vorschlag gebracht. Die Methode kann auch hinreichend genaue Resultate geben, wenn die Goldchloridlösung keine oder nur sehr wenig freie Chlorwasserstoffsäure, und die Eisenoxydullösung ebenfalls nur wenig freie Säure und keine alkalischen Chlormetalle enthält. Ist diess aber der Fall, so wird nicht die richtige Menge oder auch gar kein Gold reducirt, indem die Verwandtschaft des Goldchlorids zur Chlorwasserstoffsäure und zu den alkalischen Chlormetallen zu stark ist, als dafs geringe Mengen von Eisenoxydul eine Reduction darin hervorbringen können¹⁾. Auch durch Oxalsäure kann aus einer Goldchloridlösung das Gold nicht reducirt werden, wenn sie viel Chlorwasserstoffsäure oder alkalische Chlormetalle enthält. In diesen Fällen kann indessen die Verwandtschaft des Goldchlorids zur Chlorwasserstoffsäure und zu den alkalischen Chlormetallen bedeutend geschwächt werden, wenn das Ganze mit vielem Wasser verdünnt wird. Man kann dann durch einen Ueberschufs von Oxalsäure die ganze Menge des Goldes fällen, besonders durchs Erhitzen oder durch langes Stehen. Andere Säuren, namentlich Schwefelsäure und Phosphorsäure, äufsern keine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure bei der Reduction des Goldes vermittelt Oxalsäure.

1) Aus ähnlichen Gründen erhielt Dexter bei der Bestimmung des Atomgewichts des Antimons so verschiedene Resultate, als er aus einer Goldchloridlösung (er wandte Goldchloridkalium an) durch Antimon Gold zu reduciren suchte (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 570).

Nächst der phosphorichten Säure ist es wohl das Schwefelwasserstoffgas, durch welches die Quecksilberoxyde aus sauer gemachten Auflösungen gefällt werden können. Ich habe schon früher bemerkt ¹⁾, daß man das Quecksilber, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Lösung enthalten ist, sehr gut mittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber bestimmen kann.

Bestimmung des Quecksilbers in festen Verbindungen durch Destillation

In festen Verbindungen pflegt man die Menge des Quecksilbers auf die Weise zu bestimmen, daß man dasselbe von den anderen Bestandtheilen abdestillirt, nachdem man die Verbindung mit einer starken Base gemengt hat. Diese Methode erfordert indessen Vorsicht, und giebt nur bei Behutsamkeit so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege. Geschieht die Destillation in einer kleinen Retorte, so legt man auf den Boden derselben etwas kohlensaure Kalkerde und etwas trocknes Kalkerdehydrat (dieses aber nur in sehr geringer Menge) ehe man die Mengung der Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde hineinbringt.

Auf diese Weise können indessen nur Verbindungen behandelt werden, welche das Quecksilber im oxydirten Zustande enthalten. Ist indessen die zu untersuchende Verbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. die Chlorverbindungen des Quecksilbers, so ist es auf diese Weise nicht zu vermeiden, daß ein Theil der flüchtigen Verbindung unzersetzt entweicht, und der zersetzenden Einwirkung der starken Base entgeht. Auch bei den Verbindungen, die Schwefelquecksilber enthalten, ist dieß der Fall, obgleich dasselbe schwerer flüchtig ist. Nur weil in den oxydirten Verbindungen des Quecksilbers die Oxyde dieses Metalls durch die eingemengte starke Base von den mit ihnen verbundenen Säuren geschieden, und dann schon allein durch die erhöhte Temperatur reducirt werden, kann die völlige Austreibung des Quecksilbers auf die oben be-

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 140.

schriel
kleiner
Zu
dungen
Gläser
derthal
bis für
diese
saurem
besten
Mengu
reiner
eine S
Ende d
diese u
mufs n
Erhitze
oder d
den kö
wie ma
dem ma
hält, so
fläche d
parat ni
gut ein
organis
Kohlen
Kohlen
vielleich
Man
der Mer
erst fän
bringt e
wenn d
Gemeng
sehr sch
schwach

schriebene Weise bewerkstelligt und die Operation in einer kleinen Retorte ausgeführt werden.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in den Chlorverbindungen (oder in ähnlichen Verbindungen) wählt man eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase von ein bis anderthalb Fufs Länge und von einem Durchmesser von vier bis fünf Linien. An einem Ende ist sie zugeschmolzen. In diese bringt man eine kleine Menge von doppelt kohlensaurem Natron, dann eine Schicht von reiner Kalkerde (am besten gebrannten Carrarischen Marmor) darauf die innige Mengung der zu untersuchenden Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde, und endlich legt man vor diese Mengung eine Schicht von reiner Kalkerde. Man zieht darauf das Ende der Glasröhre zu einer dünnen Röhre aus, und biegt diese unter einem stumpfen Winkel. Der Inhalt der Röhre muß nicht zu fest auf einander liegen, damit nicht beim Erhitzen der vordere Theil der Kalkerde fortgeschleudert oder die Glasröhre selbst an einer Stelle ausgeblasen werden könne. Man erhitzt die Röhre durch einen Gasapparat, wie man ihn zu organischen Analysen gebraucht, nachdem man die Mündung in einem Kolben, der Wasser enthält, so gebracht hat, daß sie einige Linien unter die Oberfläche desselben reicht. Wenn man einen solchen Gasapparat nicht zu seiner Verfügung hat, so kann man sich eben so gut eines kleinen Ofens bedienen, wie man ihn zur Analyse organischer Substanzen benutzt, wenn man dieselbe durch ein Kohlenfeuer bewerkstelligen will. Durch ein zweckmäßiges Kohlenfeuer kann man die Temperatur eben so gut und vielleicht noch besser regeln, wie durch den Gasapparat.

Man erhitzt zuerst die Schicht Kalkerde, welche vor der Mengung liegt, und bringt sie zum Rothglühen, dann erst fängt man das Gemenge langsam an zu erwärmen, und bringt es nach und nach langsam zum Rothglühen, und erst wenn dieses glüht, erhitzt man die Kalkerde hinter dem Gemenge stark, das doppelt kohlensaure Natron aber nur sehr schwach, damit nur langsam aus demselben sich ein schwacher Strom von Kohlensäuregas entwickeln kann, der

allen Quecksilberdampf aus der Röhre herausdrängt. Man sorgt dafür, daß durch unvorsichtige Milderung der Hitze das Wasser der Vorlage nicht in die Röhre steigen kann. Die Quecksilberkügelchen sammeln sich unter dem Wasser; ein Theil derselben bleibt in dem ausgezogenen Theile der Glasröhre, man schneidet diesen mit einer Feile ab, und spült die Kügelchen in die Vorlage. Man trocknet das metallische Quecksilber in einem kleinen Porcellantiegel erst durch Fließpapier, und dann über Schwefelsäure.

Auf diese Weise kann man nicht nur aus den Verbindungen, in welchen das Quecksilber als Chlorid oder Chlorür vorhanden ist, dasselbe seiner ganzen Menge nach erhalten, sondern auch aus den Verbindungen, welche Schwefelquecksilber enthalten, und aus allen Sauerstoffsalzen des Quecksilbers.

Statt der wasserfreien Kalkerde darf man bei diesen Versuchen nicht Kalkerdehydrat anwenden, auch wenn dasselbe vollkommen trocken und pulverförmig ist. Dasselbe hat eine große Neigung durch Einwirkung der Hitze zu stäuben, und es ist schwer zu vermeiden, daß nicht etwas von dem Staube des pulverförmigen Hydrats mechanisch mit den Quecksilberdämpfen in das Wasser der Vorlage gerissen wird, was man nur zum Theil dadurch verhindern kann, daß man in die Röhre vor das Kalkerdehydrat eine Schicht von wasserfreier Kalkerde bringt. Dann aber auch scheinen die Dämpfe des Wassers durch metallisches Quecksilber bei einer gewissen Temperatur zersetzt zu werden, bei welcher das gebildete oxydirte Quecksilber nicht vollständig mehr in metallisches Quecksilber verwandelt wird. Denn in dem Wasser der Vorlage zeigt sich neben dem Kügelchen des metallischen Quecksilbers ein graues Pulver, welches durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure sich in eine geringe Menge eines weißen Pulvers von Quecksilberchlorür verwandelt, während die Quecksilberkugeln dadurch eine blanke Oberfläche erhalten; die klare Flüssigkeit wird ferner durch Schwefelwasserstoffwasser schwach bräunlich gefärbt. Es haben sich also geringe Mengen von Quecksilberoxydul und von Quecksilberoxyd gebildet.

Bes
wandt
felque
den, da
beschri
wasser
men bl
Vorlag
wasser
so wir
Schwe
felcalci
hitzen
daher s
von Sc
in blan
bers n
Auch d
legten
eine kl
halb m
quecks
zweifac
Magnes
Wä
bei erh
gen vol
Quecks
bestimm
che Qu
näckigk
Man m
hydrat
in groß
Substan
und die
bedeute
Poggen

Besonders aber darf das Kalkerdehydrat nicht angewandt werden, wenn die Quecksilberverbindungen Schwefelquecksilber enthalten. Es ist schon oben bemerkt worden, daß das Schwefelquecksilber vollkommen in dem oben beschriebenen Apparat zersetzt werden kann, wenn man wasserfreie Kalkerde anwendet; man erhält dann vollkommen blanke Quecksilberkugeln und die Flüssigkeit in der Vorlage wird nicht im Mindesten durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. Wendet man aber Kalkerdehydrat an, so wirken die Wasserdämpfe zersetzend auf das erzeugte Schwefelcalcium; es bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, aus welchem der Schwefelwasserstoff beim Erhitzen entweicht, sich im Wasser der Vorlage löst, das daher stark nach demselben riecht, und durch Ausscheidung von Schwefel milchicht wird, und einen Theil des zuerst in blanken metallischen Kugeln ausgeschiedenen Quecksilbers nach und nach in Schwefelquecksilber verwandelt. Auch das Wasser aus dem an das Ende der Glasröhre gelegten zweifach kohlensauren Natron kann in diesem Falle eine kleine Menge von Schwefelwasserstoff erzeugen, weshalb man bei der Analyse der Substanzen, die Schwefelquecksilber enthalten, nur eine sehr geringe Menge des zweifach kohlensauren Natrons oder besser kohlensaure Magnesia (Magnesit) anwenden muß.

Während durch Einwirkung der wasserfreien Kalkerde bei erhöhter Temperatur die meisten Quecksilberverbindungen vollständig zerlegt und dadurch das in ihnen enthaltene Quecksilber sehr gut seiner Menge nach mit Genauigkeit bestimmt werden kann, widerstehen die Verbindungen, welche Quecksilberjodid enthalten, mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der vollständigen Zersetzung auf diese Weise. Man mag zur Zersetzung wasserfreie Kalkerde, Kalkerdehydrat oder kohlensaure Kalkerde anwenden, und selbst in großer Menge, man mag bedeutende Schichten dieser Substanzen während der Operation rothglühend erhalten, und die Dämpfe des Jodids, nachdem dasselbe mit einer bedeutenden Menge von starken Basen gemengt war, dar-

über treiben, immer wird nur ein kleiner Theil des Quecksilbers als Metall übergetrieben, während sich zugleich gelbes Quecksilberjodid und grünes Jodür sublimiren. Auch durch Anwendung von Natronkalk kann kein günstigeres Resultat bewirkt werden, eben so wenig durch Mengung der Verbindung mit alkalischen Schwefelmetallen und mit Cyankalium.

Vielfältige Versuche haben gezeigt, daß die Verbindungen, welche Quecksilberjodid enthalten, auf trockenem Wege am zweckmäßigsten durch metallisches Kupfer zerlegt werden. Man mengt die Verbindung mit fein zertheiltem metallischen Kupfer, welches man durch Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas darstellen muß, und bringt in die Glasröhre zuerst etwas zweifach kohlen-saures Natron, dann eine Schicht von blanken Kupferdrehspähnen, darauf die innige Mengung der Verbindung mit fein zertheiltem Kupfer, und endlich eine lange Schicht von Kupferdrehspähnen. Diese wird zuerst bis zum Rothglühen gebracht, sodann die Mengung und die hinteren Drehspähne, und endlich wird durch gelindes Erhitzen Kohlensäure aus dem Bicarbonate ausgetrieben. Die Reduction des Quecksilbers geht auf diese Weise vollständig von Statten; man erhält dasselbe als blanke Kugeln und das Resultat ist ein genaues. Es verflüchtigt sich hierbei etwas Kupferjodür, welches aber wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht in den fein ausgezogenen Theil der Glasröhre gelangt. Hr. Oesten erhielt auf diese Weise aus 1,312 Grm. rothem Quecksilberjodid, welche 0,578 Grm. Quecksilber enthalten, 0,573 Grm. Quecksilber.

II.

Im Jah
ehrten
in desse
fsere M
chem di
Ich kam
könnte,
bindung
würde,

Verg
mit der
ergiebt
dieselbe
Alkohol
ser. Da
stens so
das Geg
und noch
dorf in
reinigte
tem Kal
solchen
zusamme
Zeit ein
nigen M
krystalli
durch ei
tig explo
ten so
mit ders
diese Ve
Mengen

II. Ueber die Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon; von Dr. Stahlschmidt.

Im Jahre 1856 liefs ich auf den Wunsch meines hochverehrten Lehrers und Freundes Hrn. Prof. Rammelsberg in dessen Laboratorium am Königl. Gewerbe-Institute gröfsere Mengen von Knallquecksilber darstellen, um aus solchem die von Liebig entdeckte Fulminursäure zu erhalten. Ich kam dadurch auf die Idee, ob es nicht möglich seyn könnte, aus dem Holzgeiste ebenfalls eine fulminirende Verbindung zu erzeugen, die entweder Knallquecksilber seyn würde, oder aber eine isomere Verbindung desselben.

Vergleicht man die Formel des Methylalkohols $C_2H_4O_2$ mit derjenigen des gewöhnlichen Alkohols $C_4H_6O_2$, so ergibt sich von vornherein, dafs zwei Atome Holzgeist dieselbe Anzahl von Elementen enthalten, wie ein Atom Alkohol und ausserdem noch ein plus von 2 Atomen Wasser. Dadurch schien es gerechtfertigt, diese Ansicht wenigstens so lange aufrecht zu erhalten, bis das Experiment das Gegentheil beweisen würde. Zu meinen Versuchen und noch zu anderweitigem Gebrauche liefs ich von Tromsdorf in Erfurt ungefähr 20 Maafs Holzgeist kommen und reinigte denselben durch einige Destillationen über gebranntem Kalk. Als ich alsdann meine Versuche anstellte d. h. solchen mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure zusammenbrachte und vorsichtig erhitze, trat nach kurzer Zeit eine lebhafte sogar stürmische Reaction ein. Nach einigen Minuten schied sich alsdann ein feines schweres und krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Trocknen durch einen gelinden Schlag oder durch Reibung sehr heftig explodirte. Weitere Versuche, die ich anstellte, lieferten so viel von der Verbindung, dafs ich eine Analyse mit derselben vornehmen konnte. Später aber konnte ich diese Verbindung nicht mehr, oder nur in sehr geringen Mengen erhalten, trotzdem ich das Mengenverhältnifs der

angewendeten Substanzen nicht änderte. Es ist aber wohl wahrscheinlich, daß ich damals bei der Destillation des Holzgeistes die Destillate getrennt auffing und im Anfange zu meinen Versuchen eine andere Flüssigkeit benutzte, wie zu Ende derselben.

Wenn ich mir nun auch den Grund des so häufigen Mißlingens meiner Versuche nicht deuten konnte, so hatte ich doch die Ueberzeugung gewonnen, daß der käufliche mit Kalk gereinigte Holzgeist unter gewissen mir noch unbekannten Bedingungen Knallquecksilber zu liefern im Stande sey.

Dumas und Peligot, welche den Holzgeist mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure erwärmten, erhielten neben wenig salpetersaurem Methyloxyd einen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, welcher sich aus der kochenden Flüssigkeit abschied. Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure, erhielten sie sogleich einen gelblich weißen harzähnlichen Niederschlag, welchen sie als eine Verbindung von 1 Atom salpetrigsaurem Quecksilberoxydul und 2 Atomen ameisensaurem Quecksilberoxyd betrachten. Die Formel, die sie aber aufgestellt haben, stimmt zu wenig mit der Analyse überein.

Es konnte mir nicht in den Sinn kommen zu glauben, daß der Niederschlag, den die beiden berühmten Chemiker bei Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd erhielten, und den sie als oxalsaures Silberoxyd bestimmt haben, Knallsilber gewesen seyn sollte. Ebenso konnte der aus salpetersaurem Quecksilberoxyd erhaltene voluminöse gelbliche Körper kein Knallquecksilber seyn. Ich war deshalb genöthigt genau zu untersuchen, ob der zu meinen Versuchen verwandte Holzgeist rein sey und im entgegengesetzten Falle vor allen Dingen festzustellen, welche Verbindung befähigt sey, unter den bewußten Bedingungen Knallquecksilber zu erzeugen.

Eine Analyse, welche ich vornahm, lieferte folgende Zahlen;

0,2791 Grm. Substanz gaben 0,4592 Grm. Kohlensäure

und C
lensto
E
Ther
keit k
62 un
E
stillat
etwas
0,
und C
und M
Au
der v
er ein
Der g
des H
54 Pro
Se
Unter
zum g
der k
menge
Ich
fraction
Theile
De
zwischen
Theil
von V
rem K
keit u
Flüssig
centrin
Masse
her br
sigkeit

und 0,2887 Grm. Wasser. Dieser entspricht 44,8 Proc. Kohlenstoff und 11,5 Proc. Wasserstoff.

Eine Destillation, welche ich alsdann mit eingesenktem Thermometer vornahm, überzeugte mich, daß die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt hatte. Sie ging zwischen 62 und 67° C. über.

Eine zweite Analyse von einem anderen Theile des Destillates, welches einen niederen Siedepunkt hatte, gab ein etwas anderes Resultat.

0,3347 Grm. Substanz gaben 0,5905 Grm. Kohlensäure und 0,3345 Grm. Wasser, welches 48,1 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff liefert.

Aus diesen beiden Analysen ersieht man, daß erstens der verwendete Holzgeist nie rein war und dann auch, daß er ein Gemenge von Holzgeist und Lignon seyn mußte. Der gefundene Kohlenstoffgehalt liegt nämlich zwischen dem des Holzgeistes (37,5 Proc.) und dem des Lignons 53 bis 54 Proc.

Schon Weidmann und Schweizer fanden bei ihren Untersuchungen über den Holzgeist, daß häufig derselbe zum größten Theil aus Lignon bestand, und daß immer der käufliche Holzgeist den Bestandtheilen nach ein Gemenge von Lignon und Holzgeist sey.

Ich versuchte nun den von mir benutzten Holzgeist durch fractionirte Destillation zu trennen und erhielt dadurch zwei Theile, die bei ziemlich constanter Temperatur übergingen.

Der erste Theil kochte bei 62½° C., der andere ging zwischen 65 und 67° C. über. Versetzte man den ersten Theil mit Kalilauge, so erhielt man kleine weiße Blättchen von Weidmann und Schweizer's unteracetyligsaurem Kali. Mit Salpetersäure erhitze sich aber die Flüssigkeit und gab, ohne Oeltropfen abzuschneiden, eine gelbe Flüssigkeit, welche sich durch Ammoniak bräunte. Mit concentrirter Schwefelsäure rasch vermischt, entstand eine braune Masse, welche sich durch Wasser stark trübte und nachher braune Flocken abschied. Die darüber stehende Flüssigkeit war klar und roch angenehm nach Zimmtöl.

Das bei 65 bis 67° C. übergegangene Destillat zeigte dieselben Reactionen, wiewohl weniger deutlich. Es ging hieraus zur Genüge hervor, daß der vermeintliche Holzgeist große Mengen von Lignon enthielt, da er erstens die demselben zukommenden Reactionen zeigte und dann auch ein Destillat lieferte, welches denselben Siedepunkt des Lignons 61 bis 62° besaß. Da aber beide Destillate Knallquecksilber lieferten, obgleich das bei 65 bis 67° übergegangene am wenigsten, so war es zur größeren Gewissheit nöthig, beide Flüssigkeiten in reinem Zustande darzustellen.

Ich vermischte beide Flüssigkeiten wieder und schied den Holzgeist nach der bekannten umständlichen und mühsamen Methode mittelst geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium ab. Den erhaltenen Holzgeist behandelte ich nochmals auf dieselbe Weise und destillirte ihn alsdann, um ihn vom Wasser zu befreien, zweimal über gebranntem Kalk.

0,1966 Grm. Substanz gaben 0,245 Grm. Kohlensäure und 0,216 Wasser = 33,6 Proc. C und 12,6 Proc. H.

0,2293 = 0,28 Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser = 33,4 Proc. und 12,3 Proc. H.

Eine dritte Analyse von demselben Holzgeist, den ich über calcinirtem Kupfervitriol destillirt hatte, gab folgende Zahlen:

0,176 Grm. = 0,237 Grm. Kohlensäure und 0,2 Grm. Wasser = 36,8 Proc. C und 12,6 Proc. H.

Die Formel $C_2H_4O_2$ verlangt 37,5 Proc. C und 12,5 Proc. H.

Der zuerst analysirte Holzgeist enthielt also noch Wasser, welches ihm erst durch Kupfervitriol vollständig entzogen wurde.

Der auf diese Weise rein dargestellte Holzgeist giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure kein Knallquecksilber. Das Gemisch, über der Spiritusflamme erwärmt, kommt ins Aufwallen, welches aber bald nach läßt. Die Flüssigkeit bleibt klar und scheidet keinen harzartigen Körper ab, wie ihn Dumas erhalten hat. Nach

dem E bald n wurden Ansehe zu sey

Die reine M auch d stellung stillirte so lan bis der unterw

0,2 und 0, ausged

Es lysirte

Li Wasse 53,25 meinig

Das schafte kurzer Blättch stürmis schied Zusatz hydrat welche den w von 6 und b einen

Se Queck

dem Erhitzen entstand aber ein käsiger Niederschlag, sobald noch einige Tropfen Salpetersäurehydrat hinzugesetzt wurden. Ich habe denselben nicht weiter untersucht, dem Ansehen nach schien es aber oxalsaures Quecksilberoxydul zu seyn.

Die früher gemachten Erfahrungen, nach welchen der reine Methylalkohol keine Knallsäure liefert, werden also auch durch meine Versuche bestätigt. Die bei der Darstellung des Methylalkohols von dem Chlorcalcium abdestillirte Flüssigkeit, welche über die Hälfte betrug, wurde so lange über neue Mengen von Chlorcalcium destillirt, bis der Siedepunkt constant war und alsdann der Analyse unterworfen.

0,2893 Grm. Substanz gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,2857 Grm. Wasser. Dieses entspricht in Procenten ausgedrückt 53,23 C und 10,97 H.

Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dafs die analysirte Flüssigkeit Lignon war.

Liebig fand im Lignon 54,75 Kohlenstoff und 11,11 Wasserstoff; Kane 54,88 C und 11,27 H und Gmelin 53,25 C und 10,62 H. Mit letzterer Analyse stimmt die meinige fast vollständig überein.

Das von mir dargestellte Lignon besafs folgende Eigenschaften: Mit Kali zusammengebracht, entstanden nach ganz kurzer Zeit in der farblos gebliebenen Flüssigkeit feine Blättchen. Mit Salpetersäurehydrat geschichtet, trat ein stürmisches Aufwallen ein und aus der gelben Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein Oeltropfen aus, der sich bei Zusatz von Wasser noch vermehrte. Mit Schwefelsäurehydrat vermennt, entstand ein dickes braunes Gemisch, aus welchem durch Wasser ein dickes braunes Oel ausgeschieden wurde. Das Lignon hatte einen constanten Siedepunkt von $61\frac{1}{2}^{\circ}$ C., brannte mit leuchtender rothgelber Flamme und besafs einen brennenden gewürzhaften Geschmack und einen angenehmen geistigen Geruch.

Setzt man zu Lignon eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder von salpetersaurem Quecksilber-

oxyd, so entsteht beim Erhitzen über der Spiritusflamme ein regelmässiges stürmisches Aufwallen und nach einiger Zeit ein plötzliches Ausscheiden von Knallquecksilber, welches sich in kleinen Krystallen rasch zu Boden setzt. Dabei entwickeln sich Dämpfe, ganz so wie bei der Darstellung des Knallquecksilber aus Alkohol, wiewohl nicht in solcher Menge. Dieselben, durch ein Kühlrohr geleitet, verdichteten sich zu einer Flüssigkeit, welche mit Kali nicht gebräunt wurde, also frei von Aldehyd war. Sie verbrannte mit wenig leuchtender Flamme, ungefähr wie Alkohol. Auf einem Uhrglase der Verdunstung überlassen, blieben feine Tröpfchen zurück, die einen scharfen stechenden und die Augen zu Thränen reizenden Geruch besaßen.

Das Destillat, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, reducirte dasselbe unter Abscheidung von Quecksilber. Ob die Reduction von Ameisensäure bewirkt wurde, habe ich allerdings nicht untersuchen können.

Die bei dem Knallquecksilber verbliebene Flüssigkeit ist sehr schön gelb gefärbt und entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure versetzt Stickoxyd. Versetzt man sie mit Wasser und dann mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich das überschüssige Quecksilber als Schwefelquecksilber ab. Wird solches abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt bis zur Neutralisation, so färbt sich dasselbe dunkelroth und giebt mit Kalksalzen einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Außer der Oxalsäure enthält die Flüssigkeit noch Essigsäure.

Bei der Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon, kommt es vor allen Dingen darauf an, daß man die verschiedenen Ingredientien im richtigen Verhältniß anwendet. Folgende Methode kann ich als eine gute empfehlen, da sie eine reichliche Ausbeute liefert.

Man vermischt 6 Theile reines Lignon mit 4 Theilen Wasser und 4 Theilen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche auf 1 Theil Salz 8 Theile Wasser enthält. Alsdann setzt man zu dieser Mischung 4 bis

5 The
Schütt
zeln
diesel
chem
rasch
die Fl
und r
Wass
vermin
oder
stellun
gentie
Da
schaft
in be
Lösun
stallb
serige
beim
aus.
oxyd,
kalten
durch
dieser
Zusat
schlag
V
silber
Flüssi
von L
fende
M
Salpe
von
war
lich

5 Theile erstes Salpetersäurehydrat nach und nach unter Schütteln zu, und erwärmt gelinde so lange, bis sich einzelne Bläschen zeigen. Nach kurzer Zeit vermehren sich dieselben und es tritt dann heftiges Aufwallen ein, bei welchem sich das Knallquecksilber plötzlich abscheidet und rasch und vollständig zu Boden setzt. Man gießt alsdann die Flüssigkeit ab und wäscht das erhaltene vollkommen weisse und reine Knallquecksilber auf einem Filter mit destillirtem Wasser aus. Bei zu heftiger Einwirkung der Salpetersäure vermindert man dieselbe durch Zusatz von kaltem Wasser oder durch Eintauchen des Kolbens in solches. Die Darstellung auf diese Weise gelingt selbst gut in einem Reagentenglase.

Das auf diese Art erhaltene Präparat hat folgende Eigenschaften. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem. Aus der durch längeres Kochen gesättigten Lösung scheidet es sich in pfeilspitzenförmig gerippten Krystallblättchen aus, welche schwach gelb gefärbt sind. In wässrigem starken Ammoniak löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten desselben in kleinen körnigen Krystallen aus. Kali scheidet beim Erhitzen braunes Quecksilberoxyd, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit beim Erkalten weisse Flocken aus, welche nach dem Trocknen durch den Stofs oder durch Reibung verpuffen. Die von diesen Flocken abfiltrirte rückständige Lösung giebt auf Zusatz von Salpetersäure ebenfalls einen flockigen Niederschlag, welcher im trocknen Zustande leicht explodirt.

Wird das auf dem neuen Wege erhaltene Knallquecksilber mit Kupferfeile gekocht, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grünblaue Flocken von Knallkupfer absetzen, die getrocknet ebenfalls verpuffende Eigenschaften zeigen.

Mit einem Gemenge von concentrirter Salzsäure und Salpetersäure gelinde erwärmt, entstand unter Entwicklung von Blausäure, welche am Geruche deutlich zu erkennen war und unter Freiwerden von Kohlensäure, eine anfänglich blaue Flüssigkeit, welche sich aber beim Erhitzen auf

100° entfärbte. Außerdem entwickelte sich noch ein Gas, welches einen höchst stechenden Geruch besaß und die Augen stark zu Thränen reizte.

Eine Bestimmung des Quecksilbers dieses Knallquecksilbers, welches, dieses brauche ich wohl kaum hinzuzufügen, im trocknen Zustande durch den leisesten Schlag mit furchtbarer Gewalt explodirte, ergab folgende Zahlen:

0,6735 Grm. Knallquecksilber lieferten 0,507 Grm. Schwefelquecksilber, welches 64,8 Proc. Quecksilber entspricht.

Das zur Analyse verwendete Salz war über Schwefelsäure getrocknet und mit Königswasser zersetzt. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit wurde alsdann zur Trockne verdampft, das rückständige Salz wieder in destillirtem Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Schon im Anfang dieser Abhandlung habe ich bemerkt, daß ich vor mehreren Jahren ebenfalls eine Quecksilberbestimmung des Knallquecksilbers gemacht habe. Ich verwandte dazu aus Wasser umkrystallisirtes Salz in Form der gelben Blättchen und zersetzte dasselbe, in mit Salzsäure versetztem Wasser suspendirt, direct mit Schwefelwasserstoff. Die Zahlen dieser Analyse sind mir im Laufe der langen Zeit verloren gegangen, ich entsinne mich aber noch ganz genau, daß ich fast 70 Proc. Quecksilber erhielt.

Die oben angeführte Analyse, welche mit der von Howard, welcher 64,72 Proc. erhielt, fast übereinstimmt, scheint also wohl mit einem Salz gemacht zu seyn, welches 3 Atome Krystallwasser enthielt, da solches 64,3 Proc. Quecksilber verlangt. Das aus einer kochenden wässerigen Lösung abgeschiedene Salz in Form der gelben Blättchen schien hingegen das wasserfreie Salz zu seyn.

Wendet man statt dem oben angegebenen Verhältniß von Lignon, salpetersauren Quecksilberoxydul und Salpetersäure, einen großen Ueberschuß einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, erhalten durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure an, und setzt ebenso einen Ueberschuß von concentrirter Salpetersäure

hinzu,
Flüssig
scheid
stens n
steht d
Ausseh
erhielt.
sondern
Aus
hervor,
Lignon
oxydul
Knallqu
Pelige
gefunde
im frei
Destilla
mann
saures
und O
diesem
die bei
bindun
reihe.
betrach
xylitsä
gewagt
dargest
mikern
abweic
Lignon
theils
Aceton
Kohlen
mehr.
Result
sen wi

hinzu, so entwickeln sich beim Aufwallen der erhitzten Flüssigkeit rothe Dämpfe von Untersalpetersäure und es scheidet sich entweder kein Knallquecksilber aus, oder höchstens nur Spuren desselben. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann ein gelber käsiger Niederschlag, ganz von dem Aussehen, wie ich solchen bei Anwendung des Holzgeistes erhielt. Derselbe enthielt keine Spur von salpetriger Säure, sondern war reines oxalsaures Quecksilberoxydul.

Aus den angeführten Daten geht nun mit Bestimmtheit hervor, dafs ausser dem gewöhnlichen Alkohol auch das Lignon die Fähigkeit besitzt, im salpetersauren Quecksilberoxydul- oder Quecksilberoxyd und Salpetersäure erwärmt, Knallquecksilber zu liefern. Durch den von Dumas und Peligot geführten Beweis, den ich jetzt wieder bestätigt gefunden habe, ist der Holzgeist nicht im Stande für sich im freien Zustande Knallquecksilber zu liefern. Bei der Destillation des Lignons mit Kalilauge erhielten Weidmann und Schweizer Holzgeist und im Rückstand essigsaures Kali, verunreinigt durch geringe Mengen von Harz und Oel, welche als Zersetzungsproducte des Holzgeistes diesem beigemengt waren. Aus diesem Grunde betrachten die beiden genannten Chemiker das Lignon als eine Verbindung der Methylreihe mit einer Verbindung der Aethylreihe. Sie erklären sich für die Formel $C_6 H_6 O_{2\frac{1}{2}}$ und betrachten hiernach das Lignon als unteracetyligsaures oder xylitsaures Methyloxyd. Jedenfalls bleibt diese Ansicht eine gewagte, da eine Xylitsäure $C_4 H_4 O_{2\frac{1}{2}}$ bis jetzt noch nicht dargestellt ist und dann auch die von verschiedenen Chemikern erhaltenen analytischen Resultate sehr von einander abweichen. Es ist wohl anzunehmen, dafs die untersuchten Lignone theils noch nicht ganz frei von Holzgeist waren, theils aber auch mehr oder weniger grofse Mengen von Aceton enthielten. Durch erstere Verbindung wird der Kohlenstoffgehalt heruntergedrückt, durch letztere aber vermehrt. Dadurch erklären sich wenigstens die verschiedenen Resultate die erhalten wurden und die ich hier folgen lassen will:

Weidmann u.	Liebig.		Kane.	Gmelin.			meine Analyse.
Schweizer.							
C 58,5	48,11	54,75	54,88	53,25	54,77	53,37	53,23
H 10,04	11,81	11,11	11,27	10,62	10,12	9,83	10,97
O 31,46	40,08	34,14	33,85	36,13	35,11	34,80	35,80.

Obgleich der Holzgeist für sich kein Knallquecksilber liefert, so ist hiermit noch nicht erwiesen, daß eine Methylverbindung von der Bildung desselben ausgeschlossen sey. Ebenso ist auch auf der anderen Seite nicht unbedingt anzunehmen, daß, da bis jetzt die Knallsäure nur aus dem gewöhnlichen Alkohol dargestellt ist, nun auch in dem Lignon eine Aethylverbindung enthalten seyn müßte. Die Bildung der Essigsäure aus dem Lignon, wenn dasselbe mit Kali destillirt wird und die Erzeugung des Methylalkohols spricht allerdings dafür, daß es ein zusammengesetzter Aether sey.

Städeler hat die Ansicht ausgesprochen, (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 289) daß der Holzgeist der einfachste bis jetzt bekannte Alkohol, als die Stammverbindung aller übrigen Alkohole mit 2 Atome Sauerstoff anzusehen sey. Der gewöhnliche Alkohol ist nach ihm Methylalkohol, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten ist. Ebenso betrachtet Städeler die Essigsäure als eine Ameisensäure, worin ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Für diese Ansicht spricht die Erfahrung, nach welcher die Baldriansäure durch den elektrischen Strom den Kohlenwasserstoff Valyl C_8H_9 liefert.

Gegen eine so einfache Anschauungsweise wie sie Städeler in seiner ausgezeichneten Untersuchung entwickelt hat, habe ich insofern nichts, als sie eine große Menge von Körpern unter einen neuen allgemeinen Gesichtspunkt vereinigt; daß aber in einem Alkohol fertig gebildetes Methyl enthalten ist, kann wohl nicht direct bewiesen werden. Gesetzt aber es wäre wirklich der Fall, so müßte durch künstliche Substitution aus dem Holzgeiste gewöhnlicher Alkohol erzeugt werden können, ebenso wie aus dem Ammoniak die künstlichen organischen Basen.

Für unseren speciellen Fall würde diese neue Theorie

schon
silber
so Ha
che, w
Knallqu
thylwa
erwähn
Verbin
Radical
Körper
nach a
Radical
also M
treten

Ob
Abbruc
so einf
bindun
Elemen
tionen
menter

De
Methyl
solcher
Alkohol
Atom
ich erl
Er kan
oder a
vertret
ren wi
die C
stimmt

Ma
menge
selben
immer

schon passen, indem nach derselben dann das Knallquecksilber von einer Methylverbindung abgeleitet würde und so Hand in Hand mit der Ansicht von Kekulé ginge, welche, wie ich später noch specieller anführen werde, das Knallquecksilber als eine Verbindung von dem Typus Methylwasserstoff betrachtet. Hiernach würden also, wie schon erwähnt, alle Alkohole substituirte Verbindungen seyn, Verbindungen in denen 1 Atom H durch ein organisches Radical vertreten ist. Der Kohlenstoff in diesen einfachen Körpern müßte also eine doppelte Rolle spielen und danach auch der Kohlenstoff in den bis jetzt angenommenen Radicalen. Die Form des Aethyls wäre dann $C_2 C_2 H_3 H_2$, also Methyl, worin 1 Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten wäre. Die Formel des Propyls wäre $C_2 (C_4 H_5) H_2$.

Ogleich eine solche Ansicht der Einfachheit keinen Abbruch thut, so ist doch wohl nicht anzunehmen, daß in so einfachen für sich im freien Zustande bestehenden Verbindungen, wie es die Radicale sind, die verschiedenen Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedene Functionen verrichten sollen, daß also gleichsam unter den Elementen dieser einfachen Körper ein gewisser Rang existirte.

Der Alkohol liefert bei verschiedenartiger Behandlung, Methylwasserstoff, Aethyl, ölbildendes Gas etc. etc. In solchen Fällen halte ich es für geeigneter zu sagen: Der Alkohol kann betrachtet werden als Holzgeist, in dem ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, d. h. wenn ich erklären will, wie aus ihm Methylwasserstoff entsteht. Er kann hingegen betrachtet werden als Aethyloxydhydrat, oder als Wasser, worin ein Atom Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist, wenn ich die Entstehung des Aethers erklären will. Solche Erklärungsweisen sind, so lange man über die Constitution des Alkohols noch keine feste und bestimmte Behauptung aufstellen kann, einfach und natürlich.

Man ist bis jetzt gewohnt die Constitution eines zusammengesetzten Körpers nach den Zersetzungsproducten desselben festzustellen. Nach meiner Ansicht ist dieses nicht immer richtig, da wir nach derselben dann fast jedem Kör-

per die Fähigkeit zusprechen müssen, nach dem Wunsche eines jeden Chemikers die Lagerung der Atome zu ändern. Ich will nur an die große Menge von Formeln erinnern, die man für die Essigsäure vorgeschlagen hat, und die jede für sich die wahre Constitution derselben anzeigen und die Metamorphosen erklären soll, deren die Essigsäure fähig ist. Meines Wissens hat man für den Zucker, der bei den verschiedenen Gährungen so viele verschiedenartige neue Verbindungen erzeugt, noch nicht versucht eine bestimmte rationelle Formel aufzustellen. Die Thatsache, daß sich verschiedenartige neue Verbindungen aus einem und demselben Körper erzeugen können, steht fest, es giebt uns dieses aber durchaus noch nicht die Berechtigung deshalb neue Theorien aufzustellen und diesen dann die analogen Verbindungen anzupassen, welche in die verwandte Reihe gehören. Bedenken wir, wie die Natur in ihrem Schaffen so einfache Mittel wählt und wie sie aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser so verschiedenartige Körper erzeugt. Warum soll man nun in den organischen Verbindungen, den natürlichen sowohl als wie in den künstlichen, so complicirte Verhältnisse annehmen. Meines Erachtens treten die in den organischen Verbindungen enthaltenen Atome nach verschiedenen Verhältnissen zusammen, wenn sie der Einwirkung verschiedener Agentien unterworfen werden, d. h. je nach den letzteren und nach der Größe der chemischen Kraft, welche den einwirkenden Körpern innewohnt, tritt unter den Atomen der organischen Verbindung ihrer Anzahl nach eine größere oder geringere Verwandtschaft ins Spiel. Sie folgen derselben und bilden so verschiedenartige neue Körper.

Es sey ferne von mir nur den empirischen Formeln der organischen Verbindungen zu huldigen und nur sie zu beachten; aber ich kann doch in vielen Fällen nicht anders, als die Formeln und die damit ausgesprochenen Theorien nur dafür ansehen, daß sie mir eine neue Erscheinung, die Entstehung neuer Körper erklären, ohne daß sie mir ein Bild von der Lagerung der Elemente in der ur-

sprüngl
die Lag
Bildun
sonder
bekann
es mög
Verbin
nischen
Einrich
gelstein

Aus
den V
Sie ist
vielen
daß ic
schaft
solcher
bestimm
Theorie
lung d
der Sc
geht es
Derjen
näckig
bei so
und b
Metam
Ansicht
organis
führen

Ich
Thatsa
kann.
wonach
und H
werden
thyloxy

sprünglichen organischen Verbindung verschaffen. Nicht die Lagerung der Atome in einer Verbindung bedingt die Bildung einer bestimmten neuen chemischen Verbindung, sondern die Entstehung einer neuen Verbindung aus einer bekannten schon vorhandenen giebt uns das Zeugniß, wie es möglich ist, daß die vorhandenen Elemente zu anderen Verbindungen zusammentreten können. Man kann die organischen Verbindungen mit einem Gebäude vergleichen, dessen Einrichtung auch geändert werden kann, ohne daß ein Ziegelstein fortgenommen, oder ein neuer zugeführt wird.

Aus diesem Grunde gebe ich deshalb derjenigen Theorie den Vorzug, welche die Thatsachen am leichtesten erklärt. Sie ist die richtigste, weil sie die natürlichste ist. Von vielen Seiten wird mir vielleicht der Vorwurf gemacht, daß ich mit meiner Ansicht auf dem Gebiete der Wissenschaft stehen bliebe, ich glaube aber nicht, daß mir ein solcher Vorwurf gebührt, weil ich unabhängig von einer bestimmten Theorie weiter gehe. Die hartnäckig bekämpfte Theorie, daß das Licht ein Körper sey, hat die Entwicklung der Optik um viele Jahre aufgehalten und die Geburt der Schwingungstheorie sehr erschwert. So wie hier, so geht es auch annäherungsweise in der organischen Chemie. Derjenige welcher eine bestimmte Ansicht in derselben hartnäckig vertheidigt, bleibt einseitig stehen. Es gilt hier, wie bei so vielen anderen Dingen das Sprichwort »Prüfet Alles und behaltet das Beste«. Nur das Gesamteresultat aller Metamorphosen und nur die Beachtung aller Umstände und Ansichten, die die vielen mühevollen Untersuchungen in der organischen Chemie ergeben haben und ergeben werden, führen uns weiter zu einem sicheren Ziel.

Ich komme nun zu meiner Untersuchung zurück, zu der Thatsache daß aus dem Lignon Knallquecksilber entstehen kann. Der Versuch von Weidmann und Schweizer, wonach das Lignon bei der Destillation mit Kali Essigsäure und Holzgeist liefert, zeigt uns, daß das Lignon betrachtet werden kann, als eine Verbindung der Methylreihe (Methyloxyd) mit einer solchen der Aethylreihe.

Bleiben wir denn hierbei stehen, so wirft sich uns von vornherein die Frage auf, welcher Körper ist mit dem Methyloxyd verbunden, der fähig ist mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Salpetersäure Knallquecksilber zu liefern? Wir wissen, daß das Aldehyd mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung eingeht und ebenso leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Die Formel, welche Weidmann und Schweizer für das Lignon aufgestellt haben und wonach es, wie ich schon vorne erwähnt habe, xylitsaures Methyloxyd $C_2H_3O.C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$ sey, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht das Lignon eine Verbindung von Methyloxyd mit Aldehyd sey. Diese Formel würde 57,7 Proc. C und 10,4 Proc. H verlangen und den von Gmelin und mir erhaltenen analytischen Resultaten entsprechen. Um mich zu überzeugen, ob nicht das Lignon mit Ammoniak gesättigt Aldehyd-Ammoniak bilden würde, sättigte ich bei -20° C. Lignon mit trockenem Ammoniakgas, schmolz die Hälfte desselben für sich, die andere Hälfte mit wässerigem Ammoniak versetzt in Glasröhren ein und erhitze dieselben einen Tag lang im Wasserbade. Die Flüssigkeiten in beiden Röhren hatten sich schwach gelblich gefärbt. Als dieselben in Porcellanschälchen gebracht und zur Verdunstung der Luft ausgesetzt wurden, färbten sie sich in ganz kurzer Zeit schwarzbraun und wurden zäh und dickflüssig. Beide Flüssigkeiten hatten, nachdem das Ammoniak verdampft war, einen intensiv bitteren Geschmack und einen betäubenden narkotischen Geruch, ohne daß sie aber in einem Stadium etwas krystallinisches abgesetzt hätten. Der braune rückständige Syrup löste sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in wässriger Salzsäure. Die letztere Lösung giebt aber mit Platinchlorid keinen Niederschlag und enthält somit wohl keine organische Base. Versetzt man sie mit Ammoniak im Ueberschuß, so scheidet sich die ursprüngliche Verbindung in Form eines schwarzen theerartigen Körpers aus.

Wird das Lignon mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine ölarartige Flüssigkeit

ab, we
delt ma
fen. B
nend,
Verbra
Unter
macht
Etwas
stehung
auftrete
schafte
identisc
keit ze
St
über A
dehyd,
thyl v

Nach

sigsäur

Weise

im St
wirkt

Hic

Aceton

mir au

dung v

Lignon

nur re

beide

Das I

Grund

trachte

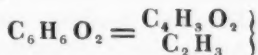
ein su

Na

Pogge

ab, welche sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Behandelt man Aceton ebenso, so erhält man auch ölartige Tropfen. Beide Körper schmecken erst süß und nachher brennend, so daß noch lange Zeit nachher der Eindruck des Verbranntseyns auf der Zunge zurückbleibt. Eine genaue Untersuchung beider Körper ist bis jetzt noch nicht gemacht worden, über ihre Zusammensetzung läßt sich daher Etwas Bestimmtes gar nicht angeben. Ihre ähnliche Entstehungsweise aus zwei Körpern, welche gemeinschaftlich auftreten, so wie die Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften läßt aber vermuthen, daß, wenn sie auch nicht identisch sind, sie doch sicher große chemische Aehnlichkeit zeigen werden.

Städeler betrachtet in seiner schon erwähnten Arbeit über Aceton dasselbe als eine Aetherart, als Essigsäurealdehyd, worin das basische Wasserstoffmolecül durch Methyl vertreten ist.



Nach Demselben entsteht dann das Aceton aus der Essigsäure (Methylameisensäure) $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ auf die Weise, daß sich zuerst Methylwasserstoff bildet, welcher im *Status nascens* auf ein zweites Atom Essigsäure einwirkt und mit diesem Wasser und Aceton bildet.

Hierdurch ist also eine sehr nahe Beziehung zwischen Aceton und Aldehyd hervorgehoben. Nach der oben von mir ausgesprochenen Ansicht, das Lignon sey eine Verbindung von Aldehyd und Methyloxyd, würden sich auch das Lignon und das Aceton näher gerückt. Für diese allerdings nur reine Vermuthung spricht dann auch der Umstand, daß beide bei der trocknen Destillation des Holzes auftreten. Das Lignon reducirt das Silber nicht, was darin seinen Grund hätte, daß es als ein zusammengesetzter Aether betrachtet werden kann, während das Aceton nach Städeler ein substituierter Körper ist.

Nach Laurent liefert das Aceton mit concentrirter Salpoggendorff's Annal. Bd. CX.

petersäure erhitzt eine rückständige Flüssigkeit, welche, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, viel cyansaures oder wahrscheinlicher cyanursaures Silberoxyd ausscheidet. Lignon liefert unter den bekannten Umständen Knallquecksilber. Sollte nun, die oben ausgesprochene Aehnlichkeit des Lignons und des Acetons berücksichtigend, dieses nicht ein Halt seyn für die Ansicht von Liebig, wonach die Knallsäure eine polymere Cyansäure ist? Aus der Methyl-Aldehyd-Verbindung, dem Aceton, erzeugt sich durch die Einwirkung der Salpetersäure Cyansäure oder Cyanursäure, sollte nicht aus dem Lignon, dem Aldehyd-Methyl-oxyl, auf ähnliche Weise die Knallsäure entstehen? Es sind dieses nur Vermuthungen, weil wir trotz der vielen ausgezeichneten Untersuchungen das Lignon noch zu wenig kennen; es sind aber solche, die ich wegen des allgemeinen Interesses auszusprechen wage.

Eine andere Ansicht über die Constitution des Knallquecksilbers, die Beachtung verdient, hat Kekulé in seiner interessanten Arbeit über Knallquecksilber (in d. Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 105, S. 279) veröffentlicht. Er betrachtet das Knallquecksilber als eine dem Typus des Acetonitrils oder des Chloroforms zugehörige Nitroverbindung.

Acetonitril.



Knall-Quecksilber.



Kekulé hat Knallquecksilber mit Brom behandelt und gefunden, daß durch solches die zwei Atome Quecksilber durch Brom ersetzt werden und ein Körper entsteht, der dem Chlorpikrin $\text{C}_2 \text{ NO}_4 \text{ Cl Cl Cl Cl}$ analog zusammengesetzt ist. Er stellt demgemäß für diesen neuen Körper, den er Dibromnitroacetonitril genannt, die Formel $\text{C}_2 \text{ NO}_4 \text{ Br Br C}_2 \text{ N}$ auf. Die Dämpfe des Dibromnitroacetonitrils greifen die Augen sehr heftig an; aus diesem Grunde glaube ich, daß der bei der Einwirkung von concentrirtem Königswasser auf Knallquecksilber entstehende flüchtige Körper, welcher dieselbe Einwirkung auf die Augen ausübt, die correspondirende Chlorverbindung also Dichlornitroacetonitril ist.

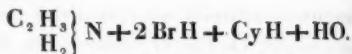
Betr
Cyansä
silbers
die En
In der
treten v
die Tri
Devill
dem er
daß eb
silberox
thung m
essigsaur
Chlores
muß ma
serstoffa
mit erk
fach ge
Betrach
aufzutre
ansieht.
In
Pharm.
krin de
Chloro
Untersa
krin m
tionsver
sich hie
Dies
men üb
thylwas
Ist
silber s
das let
thylami

Betrachtet man aber die Knallsäure als eine polymere Cyansäure, schreibt man also die Formel des Knallquecksilbers $C_4 N_2 O_2 Hg_2 O_2$ oder $C_4 N_2 Hg_2 O_4$, so erklärt sich die Entstehung des Dibromnitroacetonitrils ebenso gut. In der Essigsäure kann der Wasserstoff durch Chlor vertreten werden und dadurch die Monochloressigsäure oder die Trichloressigsäure entstehen. Bedenkt man nun, daß Deville die wasserfreie Salpetersäure dargestellt hat, indem er Chlor über salpetersaures Silberoxyd leitete und daß ebenso die freie unterchlorige Säure aus dem Quecksilberoxyd und Chlor erhalten wird, so liegt die Vermuthung nahe, daß auch unter geeigneten Verhältnissen das essigsaure Quecksilberoxyd neben Chlorquecksilber eine Chloressigsäure liefern muß. Nimmt man dieses an, so muß man zugeben, daß in einer Säure die basischen Wasserstoffatome durch Chlor vertretbar sind und es würde somit erklärt seyn, wie aus dem Knallquecksilber die zweifach gechlorte Knallsäure entstehen müßte. Nach dieser Betrachtungsweise braucht dann auch keine Kohlensäure aufzutreten, was Kekulé als eine Stütze seiner Theorie ansieht.

In neuerer Zeit hat Geifse, (Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 109, S. 282) nachgewiesen, daß das Chlorpikrin der Methylreihe angehört. Man kann es nach ihm als Chloroform betrachten, in dem das Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure vertreten ist. Geifse hat das Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure dem üblichen Reducationsverfahren unterworfen und dadurch nachgewiesen, daß sich hierbei Methyamin bildet.

Dieser Versuch stimmt mit Kekulé's Ansicht vollkommen überein, der als Anfangsglied seiner Reihe den Methylwasserstoff betrachtet.

Ist nun wirklich in diese Reihe auch das Knallquecksilber so wie das Dibromnitroacetonitril zu stellen, so muß das letztere durch reducirende Substanzen ebenfalls Methyamin liefern.



Dieser Versuch, mit dem ich mich in der Folge beschäftigen will, würde feststellen, ob das Knallquecksilber wirklich eine Nitroverbindung sey.

Die Ansicht über die Alkohole und die einbasischen Säuren, insoweit dieselben den Atomcomplex C_2H_3 enthalten und ebenso die Erfahrung, die man über das Lignon gemacht hat, sofern dasselbe Holzgeist und Essigsäure liefert, dann auch die directe Darstellung des Knallquecksilbers aus Lignon, das doch, so viel wir jetzt annehmen, das Radical des gewöhnlichen Alkohols nicht enthält, sprechen sehr für Kekulé's Ansicht. Bis jetzt entscheide ich mich aber noch für keine Ansicht, und will erst den Reductionsversuch, welchen ich mit dem Dibromnitroacetoni- tril anstellen werde, abwarten.

Schweidnitz im April 1860.

III. *Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen wasserhaltiger Salze; von A. Wüllner.*

1. Vor einiger Zeit theilte ich Versuche mit über die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes, wenn das Wasser Substanzen aufgelöst enthält, welche nicht selbst verdampfen ¹⁾, und zog daraus den Schluss, daß diese Verminderungen proportional seyen den Mengen der gelösten Substanz. Unter den damals untersuchten Salzen befand sich auch schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupferoxyd, heißes Salze, welche mit einer gewissen Menge Wasser bei der Krystallisation sich verbinden. Bei diesen

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 529 ff.

Salzen
Reihe
ist, da
Quant
tigt die
lösung
einige
von K
aufgef
tigte S
gültig
die Sp
Lösung
ich zu
stattet
wann
nicht,
gerung
2.
die vo
Die Sp
abgekl
direct
verglie
früher
meter
serbad
chen s
rührte
land
Kathet
chen.
ger in
direct
ist wo
befind
die di

Salzen zeigte sich, wie aus der ausführlich mitgetheilten Reihe der Verminderungen durch Glaubersalz zu ersehen ist, daß die Verminderungen proportional sind den gelösten Quantitäten trocknen wasserfreien Salzes. Damit beschäftigt die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen in höhern Temperaturen zu verfolgen, machte ich einige Messungen über die Spannkraft mehrerer Lösungen von Kalihydrat, welche zeigten, daß jener am Glaubersalz aufgefundene und durch schwefelsaures Kupferoxyd bestätigte Satz nicht gleicherweise für alle wasserhaltigen Salze gültig ist. Dadurch veranlaßt die Frage, wie verhalten sich die Spannkraftsverminderungen bei verschiedenen concentrirten Lösungen wasserhaltiger Salze, weiter zu verfolgen, gelangte ich zu einigen Resultaten, welche hier mitzutheilen mir gestattet sey, da sie Aufschluß darüber zu geben scheinen, wann jener Satz bei wasserhaltigen Salzen gültig ist, wann nicht, und da sie überdies noch einige andere Schlusfolgerungen gestatten.

2. Die Anordnung der Apparate war im wesentlichen die von mir in der erwähnten Mittheilung beschriebene. Die Spannkräfte der Salzlösungen, welche sich in fünf der abgekürzten Barometer meines Apparates befanden, wurden direct mit der des im sechsten befindlichen reinen Wassers verglichen. Die Temperaturen wurden mittels der schon früher benutzten neuerdings mehrfach corrigirten Thermometer bestimmt. Die Thermometer befanden sich so im Wasserbade angebracht, daß sie zum Theil die Röhren, in welchen sich das Wasser oder die Salzlösungen befanden, berührten. Sie wurden von einem Gehülften, Hrn. Stud. Gerland abgelesen, während ich die Barometerstände mit dem Kathetometer nahm, und von mir nachher nochmals verglichen. Das benutzte Kathetometer ist von Hrn. Staudinger in Gießen verfertigt; es gestattet mittels Nonius $0,05^{\text{mm}}$ direct abzulesen. Die Anordnung der folgenden Tabellen ist wohl ohne Weiteres verständlich; in der ersten Colonne befinden sich die beobachteten Temperaturen, in der zweiten die diesen entsprechenden Spannkräfte des Wasserdampfes

von reinem Wasser, und in den folgenden die den nebenstehenden Temperaturen entsprechenden, durch den oben an der Columnne angegebenen Procentgehalt hervorgebrachten Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den Lösungen.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Kalihydrat.

3. Zu den Lösungen wurde reines geschmolzenes Kalihydrat verwendet, und die Lösungen, 10 — 20 — 30 — 40 — 50 Theile Salz auf 100 Wasser mittels einer 0,001 Grm. Genauigkeit gestattenden Waage dargestellt. Die folgenden Zahlen wurden in mehreren Versuchsreihen erhalten; die Angaben sind in Millimeter Quecksilberdruck.

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen der Spannkraft durch				
		10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.	49 Proc.
11,70	10,255	0,499	1,097	2,294	3,192	3,690
12,10	10,562	0,499	1,097	2,392	3,192	3,692
13,95	11,863	0,598	0,897	1,794	2,442	3,140
15,15	12,813	0,648	1,296	2,790	3,888	4,688
15,30	12,947	0,648	1,395	2,691	3,288	4,686
16,35	13,825	0,897	1,595	3,140	4,280	5,025
19,40	16,785	0,995	1,990	3,780	5,075	6,170
20,25	17,685	1,044	2,136	3,879	4,680	6,777
21,82	19,423	1,043	2,186	3,879	5,565	6,828
23,65	21,659	1,195	2,490	4,536	6,524	7,723
25,53	24,261	1,493	2,886	5,075	6,122	8,358
26,98	26,500	1,790	3,280	5,766	7,608	9,512
27,93	27,985	1,590	3,280	6,065	8,150	9,832
28,60	29,101	1,388	3,579	5,468	7,402	9,628
30,65	32,750	1,889	3,878	6,863	9,356	11,358
32,13	35,600	1,988	4,076	7,159	9,890	12,228
34,95	41,827	2,186	4,672	8,344	11,428	14,871
35,70	43,536	2,086	4,372	8,149	12,000	14,571
36,64	45,940	2,781	5,463	9,140	12,566	15,547
37,75	48,500	2,730	5,710	9,932	13,500	16,847
40,10	54,300	2,931	6,205	10,871	15,339	19,112
40,16	54,400	2,979	6,055	10,421	14,789	18,262
42,82	63,650	3,578	7,145	12,412	17,340	21,412
45,32	72,486	3,925	8,992	15,248	21,167	26,740
45,65	73,900	4,069	8,339	13,572	19,378	23,843
47,28	79,995	4,313	9,012	15,851	21,395	26,700
49,80	90,983	4,925	10,396	17,342	24,265	30,099
50,90	96,102	4,450	9,949	18,521	25,098	31,099
53,38	108,870	5,449	11,985	20,405	28,577	35,363
55,43	119,740	6,337	12,357	22,427	31,911	38,815
57,57	133,562	6,739	14,312	24,600	34,206	42,434

Temperat.
°C.

59,95
62,63
64,91
67,00
70,08
72,05
72,50
74,96
77,18
80,20
82,30
85,38
87,28
90,48
92,77
95,30
97,38
99,20

4.
rizont
angeb
gegeb
rasche
turen
gefähr

In
gehal
sung
als s
damp
giebt
Kali

V
Mon
oder
sich

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen der Spannkraft durch				
		10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.	49 Proc.
59,95	148,451	7,800	16,200	27,453	39,342	47,605
62,63	167,762	8,949	18,635	31,035	43,412	53,775
64,91	186,070	9,480	19,710	33,800	48,483	59,483
67,00	204,376	10,473	21,743	37,423	52,037	65,500
70,08	234,000	12,038	24,065	42,912	59,100	74,450
72,05	254,634	12,146	24,787	44,500	62,384	78,695
72,50	259,570	13,800	—	47,598	65,741	—
74,90	287,328	15,293	—	51,865	73,006	—
77,18	316,200	16,400	—	56,888	79,423	—
80,20	357,571	18,400	—	64,300	89,000	—
82,30	387,568	19,539	—	69,476	97,367	—
85,38	439,890	22,330	—	77,527	108,830	—
87,28	473,704	24,220	—	84,172	119,200	—
90,48	535,130	27,852	—	95,198	—	—
92,77	583,220	29,330	—	103,470	—	—
95,30	640,830	32,740	—	113,000	—	—
97,38	692,040	34,918	—	121,363	—	—
99,20	738,500	35,592	—	127,037	—	—

4. Es fällt sofort in die Augen, daß die in einer Horizontalreihe, die Verminderungen bei gleicher Temperatur angehenden Zahlen nicht in dem Verhältnisse der oben angegebenen Procentgehalte stehen, daß sie vielmehr weit rascher wachsen. Die Zahlen der den gleichen Temperaturen entsprechenden Verminderungen stehen vielmehr ungefähr in dem Verhältniß

$$1 : 2,15 : 3,4 : 5,6 : 6.$$

In demselben Verhältnisse stehen aber auch die Procentgehalte der Lösungen, wenn wir annehmen, daß in der Lösung sich das fünffache Hydrat des Kali bildet, und dieses als solches, vermindert auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirkt; wie sich leicht auf folgende Weise ergibt. Im einfachen Kalihydrat ist mit einem Aequivalent Kali ein Aequivalent Wasser verbunden oder

83,09 Kali

16,01 Wasser.

Wenn sich nun das Pentahydrat bildet, so nimmt das Monohydrat aus dem Lösungswasser noch 4 Aequivalente oder 64,04 Theile Wasser auf, und diese Verbindung löst sich in dem überschüssigen Wasser.

Bei der Lösung von 10 Theilen auf 100 Wasser nehmen die 10 Theile einfaches Hydrat doch 6,40 Wasser auf, und diese 16,4 Theile Salz lösen sich in 93,6 Theilen Wasser. Der Procentgehalt der Lösung an diesem Salze ist demnach

17,5 Salz auf 100 Wasser.

Bei der Lösung 20 Theile auf 100 Wasser treten zum Kalihydrat 12,8 Wasser und diese 32,8 Theile Pentahydrat lösen sich in 87,2 Wasser. Der sich daraus ergebende Procentgehalt ist

37,6 Salz auf 100 Wasser.

In gleicher Weise berechnen sich die andern Procentgehalte, so dafs wir unter Annahme der Bildung von Pentahydrat Lösungen haben

von	17,5	anstatt	10
"	37,6	"	20
"	60,9	"	30
"	88,1	"	40
"	117,5	"	49

Theile Salz auf 100 Wasser.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen sind folgende als beobachtete angegebene Mittelwerthe der Verminderungen durch 1 Theil Salz auf 100 Wasser bestimmt. Die als berechnet mitgetheilten ergeben sich aus den unten mitgetheilten Interpolationsausdrücken.

Verminderung der Spannkraft durch 1 Theil fünffaches Kalihydrat auf 100 Wasser.

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
11,70	0,033	0,033	23,65	0,069	0,069
12,10	0,033	0,034	25,53	0,073	0,077
13,95	0,030	0,038	26,98	0,086	0,087
15,15	0,041	0,041	27,93	0,089	0,089
15,30	0,040	0,042	28,60	0,084	0,092
16,35	0,046	0,045	30,65	0,102	0,103
19,40	0,055	0,054	32,13	0,109	0,112
20,25	0,057	0,057	34,95	0,128	0,131
21,82	0,060	0,061	35,70	0,127	0,135

Temperat.
°C.

36,6
87,7
40,1
40,1
42,8
45,3
45,6
47,2
49,8
50,9
53,3
55,4
57,5
59,9
62,6
64,9

W
Proce
findet
den d
achtu
führte
sind d
der L
neten
jedoch
dies j
fserst
bei gr
ler, w
wird
höchst
andern
der A
ser an
rechnu
zogen
sonder
117,5

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
36,64	0,139	0,141	67,00	0,576	0,584
87,75	0,150	0,143	77,08	0,676	0,650
40,10	0,168	0,168	72,05	0,685	0,717
40,16	0,162	0,168	72,50	0,761	0,744
42,82	0,191	0,194	74,90	0,833	0,841
45,32	0,234	0,218	77,18	0,914	0,905
45,65	0,212	0,222	80,20	1,028	1,017
47,28	0,238	0,238	82,20	1,116	1,111
49,80	0,268	0,260	85,38	1,255	1,259
50,90	0,274	0,274	87,28	1,366	1,359
53,38	0,314	0,312	90,48	1,567	1,532
55,43	0,345	0,343	92,77	1,691	1,691
57,57	0,389	0,383	65,30	1,852	1,832
59,95	0,427	0,424	97,38	1,990	1,981
62,63	0,479	0,480	99,20	2,069	2,114
64,91	0,528	0,532			

Wenn man diese Mittelwerthe mit den eben angegebenen Procentgehalten des wasserhaltigen Salzes multiplicirt, so findet man, daß die Abweichungen der berechneten von den direct beobachteten Zahlen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler, deren Gränzen ich an dem bereits angeführten Orte bestimmt habe, nicht überschreiten. Zudem sind diese Abweichungen bald positiv bald negativ, nur bei der Lösung mit dem höchsten Salzgehalt sind die berechneten Verminderungen meist größer als die beobachteten, jedoch stets innerhalb der unvermeidlichen Fehler. Es ist dies jedoch leicht erklärlich, da das Kalihydrat ein so äußerst zerfließliches Salz ist, es also beim Abwägen selbst bei größter Vorsicht etwas Wasser anzieht. Dieser Fehler, wodurch der Procentgehalt der Lösung etwas kleiner wird als er berechnet wurde, ist bei der Lösung vom höchsten Procentgehalt verhältnißmäßig größer als bei den andern Lösungen, einmal, weil bei der größeren Dauer der Abwägung und größerer Menge des Salzes mehr Wasser angezogen werden mußte; und dann weil bei der Berechnung des Procentgehaltes an Pentahydrat, dieses angezogene Wasser als Kali mit in Rechnung gezogen ist. Besonders der letztere Umstand bewirkt, daß die Angabe 117,5 gegen die anderen etwas zu hoch und deshalb die da-

mit berechneten Werthe etwas zu groß ausfallen. Auf die Mittelwerthe hat das jedoch natürlich nur einen verschwindenden Einfluss.

5. Ein auffallendes Verhalten zeigen die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Kalihydrat in den verschiedenen Temperaturen. Ich habe auch hier wie in meinen frühern Mittheilungen über diesen Gegenstand, die Verminderungen als Functionen der Spannkraft des Wasserdampfes aus reinem Wasser betrachtet und demgemäß einen Interpolationsausdruck für dieselben berechnet. Da zeigt sich denn, dass die Verminderungen nicht durch einen solchen Ausdruck wiedergegeben werden können, sondern dass der Verlauf derselben in niederen Temperaturen ein anderer ist als in höhern.

Bezeichnen wir mit V die der Spannkraft T des Dampfes aus reinem Wasser entsprechende Verminderung der Spannkraft durch einen Theil des fünffachen Kalihydrats gelöst in 100 Wasser, so lassen sich die Verminderungen, wie eine Vergleichung der oben als berechnet angegebenen Verminderungen mit den beobachteten zeigt, wiedergeben durch

$$V = 0,003320 T - 0,00000432 T^2$$

$$\text{bis zu } 52^{\circ},84 \text{ C., also } T = 105,787$$

und von da ab bis zur Siedetemperatur des Wassers durch

$$V = 0,002863 T.$$

Während die Verminderungen der Spannkraft also bis gegen 53° langsamer wachsen als die Spannkraft des Wasserdampfes nehmen sie von da ab proportional derselben zu. Worin der Grund dieser Erscheinung liegt ist nicht abzusehen, besonders da sich sonst keine Verschiedenheit in dem Verhalten des Salzes unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur zeigt.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Natronhydrat.

6. Es wurden drei Lösungen von Natronhydrat untersucht, welche aus reinem geschmolzenen Salze hergestellt waren und 10 — 20 — 30 Theile einfaches Hydrat auf 100

Wasser enthielten. Das Verhalten dieser Lösungen war, wie folgende Tabelle ergibt, ähnlich wie bei den Kalilösungen.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen durch		
		10	20	30
	mm			
14,50	12,298	1,247	2,643	3,840
20,20	17,608	1,645	3,544	5,544
22,73	20,594	1,494	3,735	4,930
25,06	23,642	1,792	4,032	6,720
27,88	27,900	2,040	4,925	7,860
30,72	32,869	2,586	5,719	9,045
31,05	33,499	2,980	5,768	9,248
32,80	36,991	2,930	6,560	10,336
34,65	41,021	2,936	7,100	11,248
35,66	41,953	3,431	7,362	11,893
37,93	49,284	3,871	8,291	13,276
38,30	50,021	3,814	8,412	13,426
40,50	56,406	4,052	9,371	15,083
42,70	63,355	4,653	10,653	17,028
43,68	66,685	5,202	11,058	17,600
45,68	73,947	5,300	12,044	19,325
48,03	83,325	5,948	13,740	21,997
49,28	89,229	7,135	14,921	23,594
50,75	95,492	6,720	15,200	24,427
52,75	105,287	7,612	16,897	27,000
54,28	113,333	8,954	18,399	29,654
56,05	123,544	8,854	19,602	31,325
57,65	133,313	9,549	21,254	33,909
58,66	139,630	10,198	22,295	35,356
60,28	150,553	11,196	24,143	38,286
62,40	166,218	12,004	26,278	41,535
64,30	181,181	13,372	29,356	45,318
65,42	190,345	13,662	29,950	47,569
67,60	210,000	14,968	33,153	52,156
69,36	226,165	16,554	35,605	56,401
70,65	239,788	17,213	37,178	—
72,00	254,073	18,589	39,833	—
73,40	269,727	19,657	41,944	—
75,43	293,814	21,422	45,797	—
77,15	315,581	23,300	49,856	—
79,33	346,206	25,110	53,292	—
81,16	371,709	27,374	57,755	—
82,58	393,517	28,196	60,524	—
83,38	406,253	29,672	63,013	—
84,70	428,016	32,221	66,924	—
85,63	443,827	31,600	68,000	—
87,15	470,655	33,769	72,485	—
89,43	514,215	37,447	78,500	—
91,25	550,935	40,337	84,549	—

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch		
		10	20	30
°	mm			
93,28	594,596	42,338	90,512	—
95,43	643,890	45,911	97,439	—
97,20	687,020	52,983	107,350	—
99,50	747,500	54,150	114,295	—

7. Auch hier ist sofort ersichtlich, daß die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den verschiedenen Lösungen bei gleicher Temperatur in einem andern Verhältnisse stehen als die Procentgehalte der dargestellten Lösungen an einfachem Natronhydrat. Bekanntlich krystallisirt aber auch aus einer Lösung von Natronhydrat bei niedrigerer Temperatur eine Verbindung von Natron mit Wasser, welche mehr Wasser enthält als das einfache Hydrat, deren Wassergehalt aber noch nicht bestimmt ist. Gestützt auf die beim Kalihydrat, sowie auf die sofort mitzutheilenden, beim Chlorcalcium beobachteten, Thatsachen muß man nun annehmen, daß auch beim Natronhydrat die Spannkraftsverminderungen bei verschieden concentrirten Lösungen fortschreiten nach dem Procentgehalte an diesem zweiten Hydrate, dessen Wassergehalt wir darnach bestimmen können. Das Verhältniß der Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus den verschiedenen Lösungen bei gleicher Temperatur ist

$$1 : 2,11 : 3,5.$$

Ein gleiches Verhältniß im Procentgehalte der Lösungen erhalten wir bei der Annahme, daß das einfache Hydrat noch drei Aequivalente Wasser aufnehme und dieses vierfache Hydrat als solches in der Lösung vorhanden sey und vermindernd auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirke. Denn 100 Theile des einfachen Hydrat enthalten

77,50 Natron

22,5 Wasser.

Bei der Bildung des vierfachen Hydrats nehmen 100 Theile des einfachen also noch auf

67,5 Wasser

oder 10 Theile nehmen aus dem Lösungswasser auf 6,75 Wasser und diese

16,75 Salz lösen sich in 93,25 Wasser und bilden eine Lösung von 17,9 Proc.

Ebenso berechnet geben die beiden andern also die 20 Proc. 38,7 Proc.

„ „ 30 „ 63,0 „

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen ist folgende Tabelle berechnet; eine Multiplication der als beobachtete aufgeführten Mittelzahlen wird die Verminderungen für jede der drei Lösungen wiedergeben, mit Abweichungen nur, welche die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht überschreiten. Die als berechnet angegebenen Werthe sind nach der unten aufgestellten Interpolationsformel bestimmt.

Verminderungen der Spannkraft durch 1 Theil vierfaches Natronhydrat auf 100 Wasser.

Temperat. °C.	Beob.	Ber.	Temperat. °C.	Beob.	Ber.
14,50	0,065	0,050	60,28	0,613	0,613
20,20	0,088	0,072	62,40	0,665	0,678
22,73	0,084	0,084	64,30	0,735	0,738
25,06	0,105	0,098	65,42	0,766	0,776
27,88	0,123	0,115	67,60	0,842	0,858
30,72	0,146	0,135	69,36	0,920	0,924
31,05	0,147	0,137	70,65	0,956	0,958
32,80	0,166	0,151	72,00	1,043	1,039
34,65	0,177	0,168	73,40	1,100	1,100
35,66	0,190	0,172	75,43	1,200	1,198
37,93	0,210	0,203	77,15	1,306	1,288
38,30	0,212	0,204	79,33	1,400	1,414
40,30	0,231	0,231	81,16	1,520	1,518
42,70	0,271	0,259	82,58	1,584	1,606
43,68	0,282	0,273	83,38	1,654	1,660
45,68	0,305	0,303	84,70	1,760	1,750
48,03	0,347	0,341	85,63	1,780	1,811
49,28	0,380	0,365	87,15	1,900	1,921
50,75	0,389	0,390	89,43	2,070	2,101
52,75	0,432	0,437	91,25	2,230	2,248
54,28	0,479	0,463	93,28	2,371	2,420
56,05	0,502	0,503	95,43	2,560	2,619
57,65	0,544	0,544	97,20	2,863	2,809
58,66	0,570	0,568	99,55	3,008	3,054

8. Die Interpolationsformel, nach welcher die als berechnet angeführten Werthe bestimmt sind, und welche, wie eine Vergleichung der entsprechenden Reihen ergibt, sich mit großer Genauigkeit den beobachteten Werthen anschließt, ist

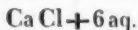
$$V = 0,004089 T$$

worin V die der Spannkraft, T des Dampfes von reinem Wasser entsprechende Verminderung bedeutet.

Die Verminderungen der Spannkraft durch gelöstes Natriumhydrat wachsen also in demselben Verhältniß wie die Spannkraft des Wasserdampfes.

Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen von Chlorcalcium.

9. Die drei untersuchten Lösungen von 7,5 — 15 — 30 Theilen wasserfreien Chlorcalcium auf 100 Theilen Wasser, waren von reinem vorsichtig geschmolzenen Salze hergestellt. Eine Spur basischen Salzes, welche eine schwache Trübung der Lösung anzeigte, wurde durch den Zusatz eines Tropfens Salzsäure zu etwa 40 Grm. Lösung fortgeschafft. Auch hier zeigt es sich, daß die Verminderungen der Spannkraft aus verschiedenen concentrirten Lösungen nicht fortschreiten wie die Quantitäten gelösten wasserfreien Salzes, sondern wie diejenigen des in der Lösung gebildeten Hydrates



Berechnen wir unter dieser Voraussetzung in derselben Weise wie vorhin die Procentgehalte der drei hergestellten Lösungen, so ergibt sich

15,8	anstatt	7,5
34,4	"	15
83,5	"	30

In demselben Verhältnisse stehen aber auch die Verminderungen der Spannkraft bei gleicher Temperatur, denn eine Multiplication des Mittelwerthes für 1 Theil Salz auf 100 Wasser, welcher in der 6. Columne aufgeführt ist mit obigen Zahlen, ergibt die beobachteten Verminderungen. Die

als bere-
ten ange-

Temperat.
°C.

16,20
18,40
19,84
20,40
21,85
23,28
26,05
28,35
32,22
34,90
37,50
38,93
40,66
43,05
45,55
48,69
51,70
53,00
55,69
58,30
58,70
60,00
60,60
62,28
63,13
64,10
65,64
68,45
70,60
72,20
74,38
76,83
78,80
80,60
82,63
84,80
86,50
87,65
89,93
92,20
94,65
96,85
99,30

als berechnet aufgeführten Mittelwerthe sind nach der unten angeführten Interpolationsformel bestimmt.

Temperat. °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch			Mittel für 1 Proc.	
		15,8 Proc.	34,4 Proc.	83,5 Proc.	Beob.	Ber.
16,20	13,710	0,498	0,972	2,795	0,032	0,032
18,40	15,747	0,697	1,096	3,293	0,038	0,038
19,84	17,212	0,697	1,345	3,633	0,042	0,043
20,40	17,826	0,096	1,442	3,633	0,043	0,044
21,85	19,479	1,096	1,841	4,181	0,053	0,049
23,28	21,272	1,295	2,140	4,678	0,061	0,054
26,05	25,058	1,192	2,228	5,224	0,066	0,062
28,35	28,684	1,388	2,579	6,052	0,075	0,071
32,22	35,800	1,585	3,075	7,442	0,091	0,086
34,90	41,595	1,635	3,470	8,235	0,100	0,100
37,50	48,261	2,182	4,368	9,831	0,123	0,118
38,93	51,866	2,481	4,466	10,726	0,132	0,127
40,66	56,708	2,678	4,956	11,558	0,144	0,139
43,05	64,496	2,977	6,137	13,000	0,166	0,156
45,55	73,274	2,976	5,936	14,522	0,176	0,177
48,69	86,210	3,118	6,931	16,850	0,202	0,208
51,70	100,078	3,962	8,119	20,043	0,241	0,242
53,00	106,636	4,160	8,312	21,107	0,252	0,256
55,69	121,514	4,359	9,247	23,982	0,282	0,291
58,30	137,458	4,949	10,472	26,764	0,317	0,329
58,70	140,062	5,088	11,549	28,382	0,338	0,336
60,00	148,791	5,277	11,250	28,698	0,340	0,353
60,60	153,019	5,376	12,045	29,357	0,352	0,365
62,28	165,456	6,265	13,643	33,256	0,399	0,385
63,13	171,583	6,166	13,602	33,253	0,399	0,407
64,10	179,537	6,413	13,796	34,897	0,414	0,426
65,64	191,075	7,593	15,975	39,136	0,463	0,453
68,45	217,902	7,789	16,948	42,722	0,507	0,512
70,60	239,273	8,421	18,702	46,702	0,547	0,559
72,20	256,287	8,632	19,872	49,311	0,585	0,599
74,38	281,908	9,251	21,170	53,156	0,628	0,653
76,83	311,429	10,946	24,012	59,475	0,710	0,719
78,80	337,747	11,685	25,512	64,236	0,762	0,774
80,60	363,427	11,938	27,008	68,182	0,806	0,829
82,63	393,831	13,209	29,462	74,498	0,881	0,892
84,80	429,516	14,419	33,095	81,356	0,969	0,966
86,50	459,212	15,351	34,222	86,224	1,021	1,025
87,65	480,175	16,000	36,221	90,472	1,073	1,068
89,93	524,150	18,052	40,000	96,282	1,161	1,153
92,20	571,031	18,743	42,838	102,301	1,232	1,257
94,65	625,630	20,348	46,853	113,717	1,360	1,343
96,85	678,310	22,348	50,856	123,723	1,480	1,438
99,30	741,260	23,000	53,948	133,514	1,582	1,547

Man sieht, dafs auch bei Lösungen von Chlorcalcium die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes aus verschiedenen Lösungen bei gleichen Temperaturen fortschreiten nach den Mengen des gelösten Hydrates. Es würde das zu dem Schlusse führen, dafs das Hydrat selbst bis zu 100° beständig sey und sein Krystallwasser nicht verliere, d. h. keine eigene Spannkraft des Dampfes besitze. Wenn man jedoch Krystalle dieses Salzes in der Sommerwärme im luftleeren Raume über Schwefelsäure liegen läfst, so verlieren sie 4 Atome Wasser und es bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $\text{CaCl} + 2\text{aq}$. Daraus scheint hervorzugehen, dafs unter diesen Umständen das Salz dennoch eine eigene Spannkraft besitzt, indem der Verlust des Krystallwassers doch nur von einem Verdunsten desselben herühren kann. Man mufs daraus schliessen, dafs dieses Salz sich ganz anders verhält, wenn es in Lösung ist, als wenn es selbstständig dem Verdampfen ausgesetzt ist, da sich sonst in den Zahlen der Verminderungen über oder unter der Temperatur, bei welcher das Salz anfängt sein Krystallwasser zum Theil abzugeben, nothwendig eine Discontinuität zeigen mufste. Es ist mir bisher nicht gelungen über diesen scheinbaren Widerspruch Aufschlufs zu erhalten.

10. Die beobachteten Werthe führen auf folgende Interpolationsformel

$$V = 0,002474 T - 0,000000522 T^2,$$

worin wie früher V die der Spannkraft, T des Dampfes aus reinem Wasser entsprechende Verminderung durch 1 Th. $\text{CaCl} + 6\text{aq}$. bedeutet.

Es ist auffallend, dafs die beobachteten Verminderungen sich so durch eine Interpolationsformel wiedergeben lassen, indem eigentlich zu erwarten war, dafs auch hier aus dem vorhin erwähnten Grunde eine Stetigkeitsunterbrechung dort eintreten würde, wo das Salz sich schon in seinem Krystallwasser löst, ja wo sogar das Krystallwasser noch mehr Salz zu lösen im Stande ist. Wann eine solche

Aend
falls
Sied
ger a
stim
der S
folgen

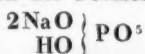
11
krafts
gen al
ren Sa
sache,
gelöst,
ten C
stallwa
und d
wirken
ger Sal
stätigt
Gruppe
kann, a
welche
am salz
gemach
digen R
Verlauf
turen
bieten
welche
gen gel
portion
Die Lö
seinem
Mengen
20 Thei
tersaure
Poggend

Änderung im Verhalten des Salzes eintritt, welche jedenfalls eintreten muß, da das Hydrat des Salzes einen festen Siedepunkt hat, und da selbst Lösungen, in denen weniger als 6 Äquivalente Wasser vorhanden sind, bei bestimmten Temperaturen sieden, wird bei einer Betrachtung der Salzlösungen in höhern Temperaturen als 100° zu verfolgen seyn.

11. Die bisher mitgetheilten Messungen der Spannkraftsverminderungen durch gelöste wasserhaltige Salze zeigen also im Gegensatz zu der früher an den schwefelsauren Salzen des Natrons und Kupfers beobachteten Thatsache, daß es wasserhaltige Salze giebt, welche trocken gelöst, wenigstens innerhalb der angewandten ziemlich weiten Concentrationsgränzen, in der Lösung mit ihrem Krystallwasser verbunden, auf die Wassertheilchen anziehend und die Spannkraft des Wasserdampfes vermindern einwirken. An einer Anzahl anderer Lösungen wasserhaltiger Salze habe ich jedoch die frühern Beobachtungen bestätigt gefunden an Salzen, welche den verschiedensten Gruppen, in welche man die wasserhaltigen Salze theilen kann, angehören. Ich erlaube mir einige dieser Messungen, welche ich unter andern am schwefelsauren Nickeloxyd, am salpetersauren Kalk und am phosphorsauren Natron gemacht habe, hier mitzutheilen, ohne jedoch die vollständigen Reihen vorzuführen. Denn da sich in Bezug auf den Verlauf der Verminderungen bei verschiedenen Temperaturen durchaus nichts gesetzmäßiges erkennen läßt, so bieten diese Zahlen nur das Interesse dar, daß sie zeigen welche Salze, wie das Glaubersalz, in verschiedenen Mengen gelöst, die Spannkraft des Dampfes vermindern proportional den Mengen des gelösten wasserfreien Salzes. Die Lösungen des Nickelsalzes wurden aus dem noch mit seinem Halhydrat verbundenen Salze hergestellt und die Mengen so berechnet, daß die Lösungen 10 respective 20 Theile des wasserfreien Salzes enthielten. Der salpetersaure Kalk wurde trocken angewandt, die Lösungen ent-

hielten 20—40 Theile wasserfreien Salzes; eine Spur basischen Salzes, welche sich trotz aller Vorsicht beim Trocknen gebildet, wurde durch einen Tropfen Salpetersäure auf etwa 40 Grm. der Lösungen fortgeschafft.

Das angewandte phosphorsaure Natron war das neutrale phosphorsaure von der Formel



und die Lösungen zu 12,5 und 25 Theilen dieses Salzes auf 100 Wasser hergestellt. Die Zahlen zeigen, dass die Verminderungen proportional sind den gelösten Mengen obigen Salzes. Es ist das auch nicht auffallend, da dieses Aequivalent Wasser nicht Krystallwasser, sondern basisches Wasser ist, welches ohne die ganze Natur des Salzes zu ändern, nicht fortgeschafft werden kann.

Die Lösungen konnten erst von etwa 40° C. an untersucht werden, da ein Theil in beiden Lösungen im Barometer herauskrystallisirt war und sich erst bei dieser Temperatur wieder vollständig gelöst hatte.

Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfes durch schwefelsaures Nickeloxyd.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen durch	
		10 Proc.	20 Proc.
48,69	86,21	1,73	3,12
51,70	100,07	1,63	3,95
58,63	140,06	2,97	5,80
60,80	153,29	2,92	5,80
62,28	165,45	3,26	6,47
65,64	191,07	3,95	7,71
68,45	217,90	4,19	8,00
70,60	239,27	4,14	8,63
74,38	281,90	4,23	9,66
78,80	337,74	5,71	11,64
82,63	393,83	7,40	14,25
84,80	429,51	8,05	15,87
86,50	459,21	8,65	16,01
89,93	524,15	9,33	19,05
92,20	571,03	10,52	20,65
94,65	625,63	11,31	22,62
96,85	678,31	12,31	24,71
99,30	741,28	13,20	25,90

Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch salpetersauren Kalk.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen durch	
		20 Proc.	40 Proc.
25°,00	23,55	1,50	3,30
27°,62	26,45	1,80	3,85
29°,80	31,14	2,00	4,40
31°,80	35,00	2,34	4,65
33°,60	38,62	2,35	5,12
36°,00	44,20	3,09	6,00
37°,43	48,73	3,09	6,10
39°,75	54,16	3,34	6,77
41°,00	57,91	3,73	7,27
43°,20	64,20	4,65	8,25
45°,70	73,98	4,70	9,09
47°,50	81,14	5,00	10,00
49°,40	89,21	5,33	10,86
51°,20	97,62	5,96	11,92
53°,40	108,75	6,55	13,00
55°,65	120,89	7,55	15,00
57°,45	131,73	8,40	16,39
59°,40	144,69	8,74	17,48
62°,80	169,25	10,13	19,87
64°,22	180,37	10,92	21,15
65°,10	187,79	11,26	21,83
67°,60	209,89	13,10	25,81
69°,40	227,12	14,41	28,05

Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes durch chloresaures Natron.

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfes	Verminderungen durch	
		12,5 Proc.	25 Proc.
37,4	48,73	1,15	—
39,75	54,16	1,60	2,90
41,00	57,91	1,75	3,50
43,20	64,20	1,95	4,05
45,70	73,98	2,18	4,36
47,50	81,14	2,19	4,65
49,40	89,21	2,45	4,90
51,20	97,62	2,85	5,40
53,30	108,75	3,25	6,35
55,65	120,89	3,60	7,75
57,45	131,73	4,00	7,50
59,30	144,69	4,10	8,15
62,70	169,25	4,75	9,55
64,25	180,37	5,30	10,60
65,10	187,79	5,40	10,40
67,60	209,89	6,30	12,15

Temperatur °C.	Spannkraft des Wasserdampfs	Verminderungen durch	
		12,5 Proc.	25 Proc.
69,40	217,12	6,85	12,85
71,07	244,09	7,40	15,30
73,20	267,42	8,40	15,90
75,30	291,17	8,05	16,70
78,20	329,53	10,40	20,00
81,62	378,34	11,00	21,50
84,50	424,61	12,00	36,00

12. Es zeigt sich also bei den untersuchten Salzen, daß die wasserhaltigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft sich verschieden verhalten, daß eine Anzahl derselben die Spannkraft derselben vermindert mit ihrem Wassergehalt verbunden, daß ein Theil Salz mit dem betreffenden Krystallwasser verbunden die Einheit giebt, nach welcher bei verschieden concentrirten Lösungen die Verminderungen fortschreiten, während bei andern das trockne wasserfreie Salz als wirksam angenommen werden muß. Die untersuchten Salze zerfallen aber auch sonst, mit einer Ausnahme allerdings, in zwei Gruppen, welche sich gegen Wasser verschieden verhalten. Die Salze, welche die Spannkraft des Dampfes verändern als wasserhaltige, sind Kalihydrat, Natronhydrat und Chlorcalcium, alle drei zerfließliche Salze, während die sich anders verhaltenden Salze theils verwitternde theils beständige zu nennen sind. Glaubersalz und phosphorsaures Natron geben an der Luft liegend ihr Krystallwasser ab und verwittern, ersteres vollständig, letzteres zum großen Theil. Das schwefelsaure Kupferoxyd verliert einen Theil seines Krystallwassers an einem lauwarmen Orte aufbewahrt, und in einer Temperatur über 40° verwittert es vollständig. Das schwefelsaure Nickeloxyd in gewöhnlicher Luft beständig verwittert in trockner Luft. Das fünfte der Salze, welches sich ebenso wie die letzteren verhielt, der salpetersaure Kalk, verwittert jedoch nicht, sondern ist in feuchter Luft zerfließlich. Er ist jedoch keinesfalls so hygroskopisch als die drei Salze der ersten Reihe, wie sein Vorkommen als Mauer-salpeter beweist, der erst in sehr feuchter Luft zerfließt.

Da nun sonst die untersuchten Salze zu den verschiedensten Gruppen gehören, so scheint mir aus den erhaltenen Zahlen der Schluss berechtigt: *dass diejenigen wasserhaltigen Salze, welche das Wasser stark anziehen, die eigentlich zerfließlichen Salze, in Verbindung mit ihrem Krystallwasser vermindern auf die Spannkraft des Wasserdampfes einwirken, während diejenigen, welche weniger innig mit ihrem Krystallwasser sich verbinden, die verwitternden oder beständigen Salze in Bezug auf die Verminderung der Spannkraft des Dampfes als wasserfreie Salze wirken.*

Ganz scharf lässt sich jedoch, wie das Verhalten des salpetersauren Kalks zeigt, die Gränze nicht ziehen; denn da derselbe doch entschieden ein hygroskopisches Salz ist, so sollte man eher vermuthen, dass er zur erstern Gruppe gehöre, dass er sich wie Chlorcalcium verhalte. Es scheint daraus hervorzugehen, dass es einer sehr innigen Anziehung des Salzes zum Wasser bedarf, damit das Salz mit dem Krystallwasser verbunden anziehend auf die Wassertheile des Lösungswassers einwirke.

13. In der bereits oben erwähnten Mittheilung habe ich aus dem Verhalten des Glaubersalzes den Schluss gezogen, dass dieses Salz in der Lösung nicht mit seinem Krystallwasser verbunden sey, oder wenn man den Schluss als zu gewagt nicht gestatten wolle, wenigstens dass eine Aenderung in der Constitution des gelösten Salzes im Punkte der größten Löslichkeit nicht statfinde, da eine solche sich durch einen besondern Punkt in der Spannkraftcurve habe kennzeichnen müssen. Es lässt sich zwar nicht leugnen, dass einige an Glaubersalzlösungen beobachtete Thatsachen, besonders das Ausscheiden wasserfreien Salzes aus gesättigten Lösungen in Temperaturen über 33° , während in niedrigeren Temperaturen stets das wasserhaltige Salz herauskrystallisirt, sehr für die gewöhnliche Erklärungsweise der abnormen Löslichkeitsverhältnisse zu sprechen scheinen; aber mit den hier angeführten Beobachtungen kann dieselbe nicht bestehen. Der Unterschied in dem Verhalten

der wasserhaltigen Salze läßt sich nur durch einen Unterschied in der Constitution der Lösung erklären und dieser kann kein anderer seyn, als daß die Salze entweder als wasserhaltige oder als wasserfreie gelöst sind. Diejenigen Salze, welche als wasserhaltige gelöst sind, welche in der Lösung bereits mit ihrem Krystallwasser verbunden sind, vermindern auch die Spannkraft als solche, bei denjenigen Lösungen aber, in welchen das Salz als wasserfreies gelöst ist, schreiten bei verschieden concentrirten Lösungen die Verminderungen der Spannkraft nach dem Procentgehalte der Lösungen an wasserfreien Salzen fort.

Es ist daher der Schluß wohl berechtigt, daß die schwefelsauren Salze des Natrons, des Nickels, des Kupfers, sowie alle diejenigen Salze, welche sich wie diese verhalten, nicht als wasserhaltige gelöst sind, sondern erst beim HerauskrySTALLISIREN aus der Lösung ihr Krystallwasser an sich nehmen; während es andererseits eine Reihe wasserhaltiger Salze giebt, welche bereits in der Lösung mit ihrem Krystallwasser verbunden sind.

IV. *Ueber eine neue Art stereoskopischer Erscheinungen; von F. August, stud. math.*

1.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, einen Versuch mitzutheilen, der für die Theorie des binocularen Sehens von Wichtigkeit zu seyn scheint.

Wheatstone hat bekanntlich ¹⁾ wegen des stereoskopischen Sehens die Lehre von den identischen Netzhautstellen in Frage gezogen, da man ja einen Körper von ge-

1) *Philos. Transactions* 1838, Bd. II, p. 371. — *Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, S. 1.*

hörige
deutlic
unmög
die A
fallen
siologi
sichert
ben; e
mein g
welche
nämlic
bestän
die Bi
pers i
ten fa
men,
Auges
dem B
derstr
Netzh
dauern
druck
stellun
den U
len ta
die b
nen E
verein
eine U
diesel
halb
geblie
Meif
tische

1) M

2) B

hörigen Dimensionen, vorzüglich in der Entfernung des deutlichen Sehens, einfach körperlich sehe, während doch unmöglich alle entsprechenden Punkte von den Bildern, die die Augen entwerfen, auf entsprechende Netzhautstellen fallen könnten. Dieser Angriff konnte indessen die Physiologie nicht bewegen, die durch viele andere Gründe gesicherte Theorie der identischen Netzhautstellen aufzugeben; es hat vielmehr Brücke ¹⁾ eine, jetzt ziemlich allgemein geltende, Erklärung des körperlichen Sehens gegeben, welche den Widerspruch zu lösen schien. Nach Brücke nämlich sind die Augen niemals in Ruhe, sondern machen beständig kleine Bewegungen, vermöge deren allmählich die Bilder anderer und anderer Punkte des gesehenen Körpers in den beiden Augen auf entsprechende Netzhautstellen fallen, und so, einfach gesehen, zum Bewußtseyn kommen, während dieselben Punkte bei einer andern Lage des Auges, wo sie auf nicht identische Netzhautstellen fallen, dem Bewußtseyn entgehen, welches überhaupt nur mit Widerstreben Doppelbilder wahrnimmt. Die durch identische Netzhautstellen wahrgenommenen Eindrücke dagegen überdauern die Periode der Augenbewegung (wenn dieser Ausdruck gestattet ist) und so haben wir beständig die Vorstellung des ganzen Körpers, dessen Dimensionen wir nach den Unterschieden in der Convergenz entsprechender Strahlen taxiren. Hiergegen hat Dove eingewandt, dafs man die beiden Bilder eines Stereoskops bei der fast momentanen Beleuchtung durch den elektrischen Funken körperlich vereinigt sehen könne; doch liefse sich diefs auch durch eine ungeheuer schnelle Bewegung des Auges erklären, mag dieselbe auch unwahrscheinlich genug seyn. Man ist deshalb noch vielfach bei der Brücke'schen Theorie stehen geblieben, die ja auch von der gründlichen Untersuchung Meißner's ²⁾ über den Horopter und die Lage der identischen Netzhautstellen und von dem daran sich knüpfen-

1) Müller's Archiv 1841.

2) Beiträge zur Physiologie des Sehorgans, Leipzig 1854.

den Streit ganz unabhängig ist, und neben derselben existirt, ohne wesentlich dadurch modificirt zu werden.

2.

Der oben angekündigte Versuch ist nun folgender: Ein dünner cylindrischer Metallstab, möglichst gerade und glatt polirt, wird so mit einer festen Axe verbunden, daß seine geometrische Axe dieselbe senkrecht durchschneidet. Der Versuch läßt sich mit hinreichender Genauigkeit anstellen, wenn man zwei Stricknadeln so durch einen Kork steckt, daß sie hart aneinander vorübergehen und einen rechten Winkel mit einander bilden. Die eine Nadel bildet den zu schwingenden Stab, die andere die Axe. Hält man nun den Stab, zunächst ohne ihn zu drehen, ins Sonnenlicht, und betrachtet ihn mit einem Auge von irgend einer Seite her, so wird man irgendwo auf dem Stabe das Bild der Sonne oder vielmehr einen hellen Fleck, den wir den Reflexionspunkt nennen wollen, wahrnehmen, vorausgesetzt nämlich, daß der Stab die gehörige Länge besitzt. Schließt man dießs Auge und betrachtet den Stab mit dem anderen Auge, so wird man den Reflexionspunkt an einer anderen Stelle wahrnehmen. Sieht man mit beiden Augen gleichzeitig, so wird man die beiden Flecken an zwei verschiedenen Punkten des Stabes wahrnehmen; denkt man sich die Strahlen von jedem Reflexionspunkt nach dem entsprechenden Auge gezogen (sie mögen die diesen Augen entsprechenden Reflexionsstrahlen heißen), so ist klar, daß dieselben im Allgemeinen gegen einander windschief liegen; in einer Ebene können sie nur liegen, wenn der Stab selbst in einer Ebene liegt mit der Verbindungslinie der optischen Mittelpunkte beider Augen, die wir, wie üblich, die Grundlinie nennen werden. Läßt man nun den Stab rotiren, so wird jeder der beiden Reflexionspunkte auf dem Stabe seine Lage ändern, also eine Curve in der Drehungsebene beschreiben; diese wird bei hinlänglich schneller Drehung continuirlich leuchtend erscheinen, wenn man sie mit einem Auge betrachtet; eine etwas andere Curve sieht man, wenn man mit dem anderen Auge den Apparat betrachtet. Sieht

man m
nen ni
hungse
zige a
nämlic
welche
beschr

Vo
ner C
gestatte

Die
der St
dinater
nie O
tenaxe
densel
 α und
und d
d. h. α
endlich
Lage d
ist die
q nem
bestim

Der V
det, A
mit d
Stabes

Es ist
Wink

und d

man mit beiden Augen zugleich, so wird man im Allgemeinen nicht, wie man erwarten könnte, zwei in der Drehungsebene liegende Curven erblicken, sondern eine einzige aus dieser Ebene herausgetretene räumliche Curve, nämlich einen Durchschnitt derjenigen conischen Flächen, welche die beiden Reflexionsstrahlen während der Drehung beschreiben.

3.

Vor der weiteren Besprechung des Versuchs und seiner Consequenzen sey eine kurze analytische Herleitung gestattet.

Die Drehungsaxe sey die z Axe, die Ebene, in der sich der Stab dreht, die xy Ebene. Der Anfangspunkt der Coordinaten O habe von dem Auge A die Entfernung r ; die Linie OA bilde die Winkel α, β, γ mit den drei Coordinatenaxen. Die parallel auffallenden Lichtstrahlen bilden mit denselben die Winkel $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$. Wir können aber die x und y Axe so legen, dafs die y Axe in die durch die z Axe und den in O auffallenden Lichtstrahl bestimmte Ebene fällt; d. h. $\alpha_1 = 90^\circ, \beta_1 = 90^\circ - \gamma_1$. Der Stab, den wir als unendlich dünn betrachten, bildet in seiner augenblicklichen Lage den Winkel φ mit der positiven x Axe. Wie grofs ist die Entfernung des Reflexionspunktes R von O , die wir ϱ nennen? Nun ist zunächst der Winkel ROA einfach zu bestimmen, nämlich:

$$\cos ROA = \cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \cos \beta.$$

Der Winkel, den der Reflexionsstrahl mit dem Stabe bildet, ARO ist gleich dem Winkel, den die Lichtstrahlen mit dem Stabe bilden (wie aus der cylindrischen Form des Stabes folgt) also ist

$$\cos ARO = \sin \gamma_1 \sin \varphi.$$

Es ist uns also in dem Dreiecke AOR bekannt $AO = r$, Winkel ARO und AOR . Die Trigonometrie ergibt:

$$AR = \varrho = \frac{r \sin (ARO + AOR)}{\sin ARO}$$

und dies weiter entwickelt ergibt als Gleichung der Curve

$$\varphi = r \left[\cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \cos \beta + \sin \gamma_1 \sin \varphi \sqrt{\frac{1 - (\cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \cos \beta)^2}{1 - \sin^2 \gamma_1 \sin^2 \varphi}} \right]$$

Also im Allgemeinen eine Curve sechsten Grades (die übrigens immer geschlossen ist, wenn nicht $\gamma_1 = 90^\circ$ wird, und die stets durch den Anfangspunkt geht.

Für den Fall, daß die Lichtstrahlen parallel der Drehungsaxe auffallen, wird $\gamma_1 = 0$, also fällt aus der Gleichung der Wurzelausdruck fort, und die Gleichung wird auf rechtwinklige Coordinaten bezogen:

$$\left(x - \frac{r}{2} \cos \alpha\right)^2 + \left(y - \frac{r}{2} \cos \beta\right)^2 = \frac{r^2}{4} \sin^2 \gamma,$$

d. h. ein Kreis, der die Projection von OR zum Durchmesser hat. Dieser Kreis ist der Durchschnitt der Drehungsebene und einer Kugel mit dem Durchmesser $OA = r$. [Diese Betrachtung ist sehr anschaulich, da man leicht verfolgen kann, daß der Reflexionsstrahl mit dem Stabe einen rechten Winkel bildet, der bekannten Eigenschaft der Kugel wegen.]

Die leicht herzuleitende Gleichung des durch diesen Kreis als Basis gehenden Kegels mit dem Scheitel A heißt:

$$(x^2 + y^2) \cos^2 \gamma - zx \cos \alpha \cos \beta - zy \cos \beta \cos \gamma + zr \sin^2 \gamma \cos \gamma - rx \cos^2 \gamma \cos \alpha - ry \cos^2 \gamma \cos \beta = 0.$$

Stellen wir nun die Augen symmetrisch zur Ebene der yz , d. h. so daß die Winkel werden für beide Augen β mit der y Axe, γ mit der z Axe, α für das eine mit der x Axe, für das andere $180^\circ - \alpha$, so erhalten wir den Kegel für das andere Auge:

$$(x^2 + y^2) \cos^2 \gamma + zx \cos \alpha \cos \beta - zy \cos \beta \cos \gamma + zr \sin^2 \gamma \cos \gamma + rx \cos^2 \gamma \cos \alpha - ry \cos^2 \gamma \cos \beta = 0.$$

Die Subtraction beider Gleichungen ergibt

$$2zx \cos \alpha \cos \beta + 2rx \cos^2 \gamma \cos \alpha = 0$$

oder

$$2 \cos \alpha \cos \gamma x (z + r \cos \gamma) = 0,$$

also durchschneiden sich die Kegel von den beiden Augen in zwei Ebenen: 1) $x = 0$ und 2) $z = -r \cos \gamma$.

Die Curve in der ersten Ebene ist eine Ellipse, Hyperbel oder Parabel. (Der Fall, daß sie ein Kreis wird, läßt sich nicht realisiren.)

Die Kreis:

Der tell sen wird p Augen entfer haben. der Dr ändern. liches I ebensov gekehr sind, d dius gle hungsax rechnet eintritt, darauf Berechn

Wa erwäh zeigt, in die Dre senkrech den Ap deutlich hat; die deren V wird.

Kau statt de andere kann, u nicht ab halten v

Die Curve der zweiten Ebene $z = -r \cos \gamma$ wird ein Kreis: $x^2 + y^2 = r^2 \sin^2 \gamma$.

Der eben betrachtete specielle Fall läßt sich experimentell sehr einfach darstellen; die Drehungsaxe des Apparats wird parallel den auffallenden Lichtstrahlen gerichtet, die Augen sind so zu stellen, daß sie beide gleichweit von O entfernt sind und gleichen Abstand von der Drehungsaxe haben. [Da $\gamma_1 = 0$ ist, kann man die y Axe willkürlich in der Drehungsaxe annehmen, ohne daß die Formeln sich ändern.] Bei dieser Stellung der Augen wird man als räumliches Bild einen Kreis finden parallel der Drehungsebene, ebensoweit hinter derselben als die Augen davor, oder umgekehrt ebenso weit vor derselben als die Augen dahinter sind, dessen Mittelpunkt auf der Axe liegt und dessen Radius gleich dem Abstände eines jeden Auges von der Drehungsaxe ist. Es stellt sich also genau der zweite der berechneten Fälle dar, nicht der erste. Warum dieß letztere eintritt, soll unten besprochen werden, es kam zunächst darauf an, einen einfachen Fall des Experiments mit der Berechnung zu vergleichen.

4.

Was nun das Experiment selbst betrifft, so ist noch zu erwähnen, daß das körperliche Bild sich besonders schön zeigt, im Unterschied von den beiden Einzelbildern, wenn die Drehungsebene parallel den Lichtstrahlen (also die Axe senkrecht zu ihnen) steht und man seitlich von hinten auf den Apparat sieht. Ferner tritt das Räumliche vorzüglich deutlich hervor, wenn man zwei verschiedene Lichtquellen hat; diese nämlich geben zwei verschiedene Curven, durch deren Vergleichung der stereoskopische Eindruck vermehrt wird.

Kaum angedeutet zu werden braucht es wohl, daß man statt der parallelen Strahlen des Sonnenlichtes auch jede andere Lichtquelle mit divergirenden Strahlen benutzen kann, und daß selbst die Berechnung, wenn die Lichtquelle nicht allzu nahe ist, mit hinreichender Annäherung beibehalten werden kann. Uebrigens ist die Gleichung der Curve

für den Fall, daß das Licht von einem Punkte L , dessen Entfernung von $O = r_1$ ist, wenn die Winkel, die OL mit den Coordinatenaxen bildet, $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ sind, sehr leicht aufzustellen und heißt:

$$\frac{r_1 \sin LOR}{\sqrt{r_1^2 + q^2 + 2r_1 q \cos LOR}} = \frac{r \sin AOR}{\sqrt{r^2 + q^2 + 2r q \cos AOR}},$$

wo für LOR und AOR wie oben die Werthe eingeführt werden müssen.

5.

Wenn oben angedeutet ist, daß sich die beiden Bilder im Allgemeinen vereinigen, so gilt diese Allgemeinheit, wie es scheint, in dem Grade, als es überhaupt möglich ist zwei verschiedene Bilder zur Deckung zu bringen. Bilder die ihrer Dimension oder Gestalt nach zu verschieden sind, vereinigen sich überhaupt nicht stereoskopisch. Da nach der Formel q direct proportional r (dem Abstände des Auges vom Anfangspunkte) ist, so wird man um so leichter stereoskopische Bilder erhalten, je weniger die Entfernungen der beiden Augen vom Anfangspunkt sich unterscheiden; es können aber auch, wenn die Entfernungen beider Augen ganz gleich sind, die Winkel solche Verschiedenheiten hervorbringen, daß die Bilder sich nicht decken, oder nur mit Mühe zur Deckung gebracht werden können.

6.

Das Resultat, welches sich aus dem Experimente mit Sicherheit ziehen läßt, ist folgendes. Da zwei sich zu einem räumlichen Punkte vereinigende Punkte der Curve *nicht zu gleicher Zeit* von den beiden Augen gesehn werden, so ist es nicht möglich, daß man die Augen so accommodirt, daß entsprechende Punkte auf entsprechende Stellen der Netzhaut ihr Bild werfen. Daß die Augen sich im Voraus einstellen, ist nicht denkbar, auch würde alsdann bei jeder Umdrehung des Stabes nur ein Punkt einfach gesehn werden, alle anderen doppelt.

Es ist ferner nicht möglich, daß man die beiden Curven, die in den beiden Augen entstehen, im Ganzen vergleicht und nach einander Punkt für Punkt auf entsprechende Netzhautstellen

hautstellen
sind, n
vorge
bewegt
von ein
gegen i
machen
des auf
kommen
betrifft,
Bewegu
keine B
identisch
stellen
Stelle d
wurden.
die Br
haltbar
Einwan

Es f
läßt mi
schen N
5. Gesa
zu versc
heißt: v
fallen,
ist ganz
mension
sind, b
selben s
gesehen
auf dies
hens die
Eindrück
nen, we
Stelle er

hautstellen fallen läßt; denn da die Bilder nur virtuell sind, nur durch das Bleiben des Eindrucks im Auge hervorgebracht werden, so müßte das virtuelle Bild in einem bewegten Auge anders als in einem ruhenden aussehen, das von einem wirklichen Objecte herrührende Bild müßte dagegen in dem schnell bewegten Auge denselben Eindruck machen wie in einem ruhenden. Da nun das virtuelle Bild des auf der Curve entlang gehenden Reflexionspunktes vollkommen identisch mit der Curve selbst ist, was die Gestalt betrifft, so kann das Auge keine irgend wie merklichen Bewegungen machen. Oder anders ausgesprochen: Es würde keine Bewegung des Auges zwei Nachbilder, die auf nicht identischen Netzhautstellen liegen, auf identische Netzhautstellen bringen, da ja natürlich die Nachbilder an diejenige Stelle der Netzhaut gebannt sind, auf welcher sie erregt wurden. Das Experiment berechtigt demnach wohl dazu, die Brücke'sche Theorie des binocularen Sehens als unhaltbar zu betrachten, zumal da sie schon durch Dove's Einwand zweifelhaft gemacht war.

7.

Es fragt sich nun, wie sich denn der Versuch vereinigen läßt mit der mannichfach bestätigten Lehre von den identischen Netzhautstellen. Und hierzu kann vielleicht das in 5. Gesagte einigen Anhalt geben. Wenn die beiden Curven zu verschieden sind, geben sie kein stereoskopisches Bild; das heißt: wenn die Bilder auf zu verschiedene Netzhautstellen fallen, so einigt unsere Vorstellung sie nicht mehr. Es ist ganz derselbe Fall, wie wenn wir einen Körper mit Dimensionen, die für seinen Abstand vom Auge zu bedeutend sind, betrachten; alsdann wird nur ein kleiner Theil desselben stereoskopisch erscheinen; alles andere wird doppelt gesehen werden. Die identischen Netzhautstellen würden auf diese Weise praktisch, in Betreff des körperlichen Sehens die negative Bedeutung erhalten, daß zwei partielle Eindrücke sich nur dann zu einem einzigen vereinigen können, wenn der in dem einen Auge nicht allzuweit von der Stelle entfernt ist, welche dem Eindruck im anderen Auge

identisch entspricht. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so erscheint das räumliche Bild im Durchschnitte der beiden Strahlen, die man sich durch den Mittelpunkt eines jeden Auges und durch den afficirten Punkt der Netzhaut gelegt denken kann; durchschneiden sich diese nicht, (sind sie windschief) so ist es, wie bekannt unmöglich ein einfaches Bild zu erhalten. Diefs wären also zwei Bedingungen, unter welchen ein einfaches körperliches Sehen stattfände.

Die Gränze, bis wie weit die Punkte von der entsprechenden Stellung abweichen dürfen, ist vielleicht in geringem Grade vom Willen abhängig, läßt sich vielleicht durch Uebung erweitern und verengern. Hierfür spricht wenigstens der Umstand, daß diejenigen, die sich auf das scharfe Fixiren eines Punktes üben, leichter alle übrigen Gegenstände doppelt sehen, während diejenigen, die sich auf das stereoskopische Sehen zweier Bilder einüben, selbst sehr abweichende Bilder in der Vorstellung räumlich vereinigen. Die experimentelle Bestimmung dieser Verhältnisse würde wegen der subjectiven Verschiedenheiten ihre große Schwierigkeit haben.

In wiefern diese Anschauung zulässig ist, mögen Andere entscheiden. Sie hängt wesentlich zusammen mit einer von Wheatstone am Schluß der oben erwähnten Arbeit gemachten Bemerkung über die Bedeutung des Horopters und mit den von Johannes Müller und Meißner ausgesprochenen Ansichten über das stereoskopische Sehen.

8.

Diese Anschauung gewährt uns auch die Erklärung, weshalb wir in dem am Schlusse des dritten Paragraphen berechneten Falle beim Experimente nur den Kreis sahen, nicht aber den Kegelschnitt in der Ebene senkrecht gegen die Grundlinie, die durch die z Axe geht ($x=0$). Denken wir uns (Fig. 5 Taf. VIII), man sähe mit dem Auge A nur die Strahlen von a und α mit dem zweiten Auge B nur die Strahlen von b und β (so daß die Reihenfolge der Punkte wäre a, b, α, β); so fragt es sich, werden wir, wenn wir mit beiden Augen sehn, die räumliche Vorstellung der Punkte ab

und $\alpha\beta$
aber klar
 a und β
Meißner
treffen v
und wen
man sie
Fixirt m
verschied
leicht kö
man die
die Ansch
lichen G
dern den
pisch ge
Punkte
die viel
Fixiren
wäre; un
so würd
blicken,
halten, s

Das z
anschauli
sehr spec
parallel d
die Verb
birungsp
sich um
perspecti
Kreis LI
gemeinsch
Reflexion
nach sym
senkrech
Kegel sin
 AB und
hungsbe

und $\alpha\beta$ oder die der Punkte $a\beta$ und αb haben? Es ist nun aber klar, daß wenn wir den Punkt αb fixiren, die Strahlen a und β auf sehr verschiedene Netzhautstellen (auch nach der Meißner'schen und der Recklinghausen'schen Theorie) treffen würden, so daß sie sich nicht vereinigen würden; und wenn selbst in $a\beta$ und αb Punkte wären, so würde man sie doch nie zugleich stereoskopisch sehen können. Fixirt man dagegen ab , so fallen α und β auf nicht allzu verschiedene Stellen der beiden Netzhäute, und werden leicht körperlich gesehen. Dieß ist der Grund weshalb man die beiden letztern sieht. Man wird sich nun durch die Anschauung leicht überzeugen, daß man aus dem nämlichen Grunde nicht den erwähnten Kegelschnitt sieht, sondern den Kreis; weil, wenn man einen Punkt des stereoskopisch gesehenen Kreises fixirt, die Bilder entsprechender Punkte der beiden Kreise auf Stellen der Netzhaut fallen, die viel näher der identischen Lage sind, als dieß beim Fixiren eines Punktes des anderen Kegelschnittes der Fall wäre; und wenn dieser Kegelschnitt selbst wirklich da wäre, so würde man ihn aus demselben Grunde nie völlig überblicken, und nie einen körperlichen Eindruck von ihm erhalten, sondern stets Doppelbilder sehen.

Das zuletzt Gesagte läßt sich vielleicht noch besser veranschaulichen durch den in Fig. 6 Taf. VIII dargestellten sehr speciellen Fall. Es ist der Fall, wo die Lichtstrahlen parallel der Drehungsaxe z sind und diese die Grundlinie AB , die Verbindungslinie der Mittelpunkte beider Augen im Halbirungspunkte M senkrecht durchschneidet. Die Nadel dreht sich um O senkrecht zur z Axe. Das Auge A sieht den perspectivisch gezeichneten Kreis EGO ; das Auge B den Kreis LHO , die congruent sind und in O die x Axe zur gemeinschaftlichen Tangente haben. Die beiden durch die Reflexionsstrahlen erzeugten Kegel sind congruent, der Lage nach symmetrisch und zwar stehen die Kanten AE und BE' senkrecht auf den Grundkreisen. Die Durchschnitte beider Kegel sind die Parabel OKN in der Ebene senkrecht gegen AB und der Kreis CDC' in der Ebene parallel der Drehungsebene. Hätte man nun z. B. den Punkt O der Pa-

abel fixirt; so müßte man um z. B. den Punkt *K* zu sehen, die Strahlen *AG* und *BL* vereinigen, die offenbar auf sehr verschiedene Netzhautstellen fallen (da ja die Netzhautbilder in kleiner Dimension und umgekehrt den Objecten fast entsprechen ¹⁾). Fixirt man dagegen einen Punkt des Kreises z. B. *C*, so werden die Strahlen *AG* und *BH*, die sich im Punkte *D* durchschneiden, auf sehr wenig verschiedene Netzhautstellen fallen, da ja die Bogen *EG* und *OH*, in diesem speciellem Falle sogar ganz gleich sind, und also auch die

1) Das hier Besprochene scheint im Widerspruche mit einem, mir erst nach der Beendigung dieser Arbeit bekannt gewordenen Aufsatz von W. B. Roger's (*American Journal*, Vol. XX et XXI, 1855 und 1856) zu stehen, in welchem eine sehr gründliche Untersuchung über die verschiedenartigsten stereoskopischen Zeichnungen, welche mit Hülfe eines einfachen und zweckmäßigen Stereoskops angestellt wurde, mitgetheilt wird. Bei der Besprechung verschiedener stereoskopischer Zeichnungen wird auch angeführt (Bd. XXI, S. 176 ff.); daß zwei gleiche Kreisbogen die gegen einander convex) (oder concav stehen () sich stereoskopisch zu einem hyperbolischen Bogen vereinigen; also ein Fall, der analog wäre dem, daß man im obigen Experiment die Parabel (Ellipse oder Hyperbel) sehe. Diefes ist im Allgemeinen richtig; jedoch nur wenn die Bogen nicht allzu groß (dem Winkel nach) sind; da schon bei Bogen von einigermaßen großer Krümmung das Experiment auf stereoskopisches Sehen sehr geübte Augen erfordert, und auch für diese selbst mit großer Anstrengung verbunden ist. Zwei volle Kreise scheinen sich aber niemals, soweit die Experimente vorliegen, in dieser Art zu vereinigen, und es steht demnach fest, daß, wenn die Seele die Wahl hat, die Eindrücke in der Vorstellung auf verschiedene Weisen zu einen, sie diejenige Anordnung *vorzieht*, die die Eindrücke auf *verwandtere Netzhautstellen* zu einer räumlichen Vorstellung verbindet. Wenn deshalb dieses Factum der obigen Bemerkung die völlige Allgemeinheit abspricht, so scheint doch auch diefes für das *allgemeine* Princip zu sprechen, daß es schwer ist, zwei Bilder, die auf zu verschiedenen Netzhautstellen sich bilden, in einer räumlichen Vorstellung zu vereinigen; zumal wenn das erwähnte Experiment von Rogers eine größere Anstrengung zu erfordern scheint als die meisten andern stereoskopischen Versuche.

Daß übrigens bei zusammengesetzten stereoskopischen Bildern meistens von vornherein nur eine körperliche Vereinigung erwartet werden darf, (wenn man nicht etwa mit dem rechten Auge das linke Bild fixirt und umgekehrt) braucht kaum angedeutet zu werden, da die Anschauung es von selbst ergibt.

Netzh
plicirt
nicht
sich
die si
verwa
gehör
des A
Kreis
Betra
Durch
den v

V.

Ge
man
0°
Wä
man
verv
tigte
men
Dar
und
ten

1)

Netzhautbilder fast ganz übereinstimmen werden. Bei complicirteren Fällen wird die geometrische Uebereinstimmung nicht mit gleicher Annäherung richtig seyn; aber man wird sich leicht überzeugen, dafs in jedem Falle die Strahlen, die sich zu einem Punkte des Kreises vereinigen, auf viel verwandtere Punkte fallen, als die zum andern Kegelschnitt gehörigen. Und wenn auch bei irgend einer Stellung des Apparats und der Augen die Durchschnitte nicht mehr Kreise und Kegelschnitte sind, so wird uns eine ähnliche Betrachtung doch stets in den Stand setzen, unter den Durchschnitten der beiden Kegel denjenigen zu bestimmen, den wir als stereoskopisches Bild sehen ¹⁾.

V. Ueber die specifische Wärme des Wasserdampfes; von Dr. J. Stefan.

Gesättigten Wasserdampf von der Temperatur T kann man auf zweierlei Weise erhalten. Man kann Wasser von 0° bis T° erwärmen und es durch weitere Zufuhr von Wärme in gesättigten Dampf von T° verwandeln. Oder man erwärmt das Wasser nur bis zu einer Temperatur t , verwandelt es durch weitere Zufuhr von Wärme in gesättigten Dampf von t° , erhitzt diesen bei constantem Volumen bis zu einer Temperatur θ , so dafs dieser überhitzte Dampf durch nachherige Compression die Temperatur T und zugleich die Dichte des für diese Temperatur gesättigten Dampfes erhält.

Ist c die specifische Wärme des Wassers, L dessen

- 1) Die Fig. 2 Taf. VIII veranschaulicht auch die Nothwendigkeit, dafs die gleichzeitig gesehenen Strahlen gegen einander windschief liegen. Während z. B. das Auge B den Punkt H sieht, d. h. während die Nadel durch OH geht, sieht das Auge A den Punkt H' , der auch auf der Linie OH liegt, es ist aber klar, dafs AH' und BH windschief sind.

Verdampfungswärme bei T^0 , so braucht man beim ersten Prozesse die Wärmemenge

$$\int_0^T c dt + L$$

vorausgesetzt, daß man mit einer Gewichtseinheit Wasser opere. Von dieser Wärmemenge wurde ein Theil auf Verrichtung äußerer Arbeit verwendet. Bezeichnet man mit σ das specifische Gewicht des Dampfes bei T^0 , mit s das specifische Gewicht des Wassers, ist ferner p der Druck des gesättigten Dampfes von T^0 auf die Flächeneinheit, so ist die geleistete Arbeit

$$p \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right)$$

wenn man auf die äußere Arbeit, die in Folge der Ausdehnung des Wassers zu leisten ist, keine Rücksicht nimmt. Ist A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, so ist auf die zu leistende Arbeit die Wärmemenge

$$Ap \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right),$$

verbraucht worden. Die bloß zu den inneren Veränderungen verwendete Wärmemenge ist daher

$$\int_0^T c dt + L - Ap \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right) = Q \quad (1).$$

Ist γ die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen, l die Verdampfungswärme des Wassers bei t^0 , so verbraucht man beim zweiten Prozesse die Wärmemenge

$$\int_0^t c dt + l + \int_t^0 \gamma dt.$$

Von dieser wurde ein Theil auf äußere Arbeit verwendet. Ist σ_1 das specifische Gewicht des gesättigten Dampfes von t^0 , und p_1 dessen Druck auf die Flächeneinheit, so ist die geleistete äußere Arbeit

$$p_1 \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{s} \right)$$

und die darauf verwendete Wärmemenge

$$Ap_1 \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{s} \right).$$

Außerdem wurde aber während der Compression negative Arbeit verrichtet; ihr Wärmewerth entspricht der Temperaturerhöhung des Dampfes von θ bis T^0 , ist also

$$\int_{\theta}^T \gamma \partial t,$$

somit ist die beim zweiten Processe auf die Aenderung des inneren Zustandes verwendete Wärmemenge

$$\int_0^t c \partial t + l + \int_t^{\theta} \gamma \partial t + \int_{\theta}^T \gamma \partial t - Ap_1 \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{s} \right) = Q_1 \quad (2).$$

Setzt man nun $Q = Q_1$, so folgt

$$\int_0^T c \partial t + L - Ap \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right) = \int_0^t c \partial t + l + \int_t^T \gamma \partial t - Ap_1 \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{s} \right).$$

Differenzirt man diese Gleichung nach t und bemerkt, daß T, L, p, σ, A Constanten sind und auch s als solche betrachtet wird, so folgt

$$0 = c + \frac{\partial l}{\partial t} - \gamma - A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_1}{\sigma_1} - \frac{p_1}{s} \right)$$

und wenn man $\frac{1}{s}$ gegen $\frac{1}{\sigma_1}$ vernachlässigt

$$\gamma = c + \frac{\partial l}{\partial t} - A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_1}{\sigma_1} \right) \quad \dots \quad (3).$$

Nach Regnault ist $ct + l = 606,5 + 0,305 t$ folglich

$$c + \frac{\partial l}{\partial t} = 0,305$$

und demnach

$$\gamma = 0,305 - A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_1}{\sigma_1} \right) \quad \dots \quad (4).$$

Unter der Voraussetzung, daß überhitzter Dampf dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folge, ist

$$\frac{p_1}{\sigma_1} = \frac{p_0}{\sigma_0} (1 + \alpha t), \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p_1}{\sigma_1} \right) = \frac{p_0 \alpha}{\sigma_0},$$

wenn p_0 und σ_0 Druck und specifisches Gewicht des gesättigten Dampfes bei 0° bedeuten und α der Ausdehnungscoëfficient des Dampfes ist. Sodann ist

$$\gamma = 0,305 - A \frac{p_0 \alpha}{\sigma_0}.$$

Nimmt man das Kilogramm und das Meter zu Einheiten des Gewichtes und der Länge und setzt

$$\frac{1}{A} = 424,5, \quad p_0 = 10333 \frac{4,6}{760}, \quad \sigma_0 = 0,0048, \quad \alpha = 0,00366,$$

so folgt daraus

$$A \frac{p_0 \alpha}{\sigma_0} = 0,11239,$$

somit $\gamma = 0,193$, während Rankine auf eine mir nicht bekannte Weise $\gamma = 0,1924$ ¹⁾ fand, und Zeuner in seiner mechanischen Theorie der Wärme zur selben Zahl gelangt. Unter der Voraussetzung, daß der Wasserdampf dem Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte folge, würde dann zugleich für die specifische Wärme bei constantem Drucke die Zahl 0,305 folgen.

Denselben Werth, welcher für die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Volumen gefunden wurde, erhält man auch für diejenige Wärmemenge, welche bei der Erwärmung des Wassers um 1° bloß zur Temperaturerhöhung, und zu keinerlei Leistung von innerer oder äußerer Arbeit verwendet wird, und zwar gelangt man zu diesem Resultate auf folgende Weise.

Ist Q diejenige Wärmemenge, um welche die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes von t° mehr Wärme enthält, als die des Wassers bei 0° , c wieder die gewöhnliche specifische Wärme des Wassers, l dessen Verdampfungswärme bei t° , so ist

$$Q = \int_0^t c \partial t + l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXI, S. 172.

Bezeichnet man mit J die innere Arbeit, welche bei der Temperaturerhöhung des Wassers von 0 bis t^0 , mit H die innere Arbeit, welche bei der Umwandlung des Wassers von t^0 in Dampf geleistet werden muß; ist ferner γ , derjenige Theil der specifischen Wärme des Wassers, welcher bloß auf die Erhöhung der Temperatur verwendet wird, so ist bei Vernachlässigung der äußeren Arbeit wegen der Ausdehnung des Wassers

$$Q = \int_0^t \gamma_1 \partial t + A(J+H) + A \frac{p}{\sigma} \quad . \quad . \quad (6)$$

wenn p und σ den Druck und das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes bei t^0 bedeuten. Nimmt man nun an, daß bei Erwärmung des Wasserdampfes keine innere Arbeit geleistet werde, und daß dann bei der Umwandlung von Wasser in Dampf eine bestimmte innere Arbeit verrichtet werden müsse, so ist $J+H$ von der Temperatur, bei welcher die Verdampfung geschieht, unabhängig, und die Differentiation der Gleichung (6) nach t giebt

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \gamma_1 + A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{\sigma} \right).$$

Nun ist nach (5)

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = c + \frac{\partial l}{\partial t},$$

somit

$$\gamma_1 = c + \frac{\partial l}{\partial t} - A \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{\sigma} \right).$$

Also ist γ_1 durch dieselbe Formel bestimmt, durch welche γ gegeben ist. Wird die Gewichtseinheit Wasser um 1^0 erwärmt, so werden von der zugeführten Wärme 0,807 Wärmeeinheiten zur Leistung innerer Arbeit verbraucht, welche daher einen mechanischen Werth von 343 Kilogrammern hat. Es ist nicht denkbar, daß diese Arbeit in Ueberwindung der Cohäsion bestehe, da letztere die der Metalle um vieles übersteigen müßte. Im Gegentheil wird man sich die große Wärmecapacität des Wassers und die bedeutende Verdampfungswärme dadurch erklären, daß man Aenderungen im Innern der Molecüle während des

Erwärmens annimmt, gleichsam Auflockerungen, während beim Verdampfen dieselben geradezu zerrissen werden. Letzteres ist um so mehr annehmbar, da bei vielen chemischen Verbindungen weniger Wärme entwickelt wird, als beim Niederschlage des Dampfes.

Wien am 29. März 1860.

VI. Erwiderung auf einen Artikel von Clausius, nebst einer Bemerkung zur Erklärung der Erdwärme; von R. Hoppe.

Im 105. Bd. dieser Annal. S. 239 hat Clausius durch die Abhandlung »über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden« auf die gegen seine Theorie der Molecularbewegungen erhobenen Einwände geantwortet. Einestheils ist die derselben zu Grunde liegende Hypothese durch nähere Bestimmung der den Atomen innewohnenden Kräfte weiter ausgebaut, und es sind dadurch diejenigen Einwände, welche auf einem Zweifel in Betreff der Ansicht des Verfassers beruhten, gehoben worden. Andernteils hat sich durch die Berechnung der Weglänge der Molecüle ergeben, daß die Langsamkeit, mit welcher Gase sich durchdringen, nicht gegen seine Annahme streitet. Andere Punkte, welche ich in meiner Abhandlung »über Bewegung und Beschaffenheit der Atome« (d. Ann. Bd. 104, S. 279) gegen seine Ansicht vorgebracht habe, sind unerledigt geblieben. Da Clausius dieselben, ohne auf das Wesentliche einzugehen, und zwar meist mit der Beschuldigung zurückweist, daß ich Thatsachen unbeachtet gelassen oder ihm Ansichten irrig zugeschrieben hätte, so kann ich nicht umhin, erst zur Widerlegung jener Beschuldigungen auf das früher von ihm geäußerte zurückzukom-

men, ehe ich meine Einwände seinen neuen Erklärungen gegenüberstelle.

1. Zuerst bemerkt Clausius (S. 255) ich hätte, indem ich Eisenlohr's Behauptung, daß eine Abstossung der Luftmoleculë der Erfahrung widerspreche, in Zweifel zöge, die von demselben angeführte Thatsache unbeachtet gelassen, daß bei der Ausdehnung eines permanenten Gases keine oder eine sehr kleine Arbeit gethan wird. Zu dieser Vermuthung habe ich ihm nicht den mindesten Grund gegeben. Er selbst folgert aus jener Thatsache nicht, daß die Luftmoleculë keine abstossende Kraft besitzen. Das aber war es, was Eisenlohr schlechthin und ohne Rücksicht auf gröfsern und kleinern Abstand behauptet hatte, und was ich nicht begründet fand, sondern daß die Kräfte der Moleculë in ihren mittleren Entfernungen verschwindend klein und zwar Anziehungen sind. Das letztere habe ich bis jetzt nie bestritten, und habe an der betreffenden Stelle mit dem beigefügten Satze: »Hätte Eisenlohr seine Behauptung dahin beschränkt u. s. w.«, überdies jeden Zweifel darüber entfernt, wogegen mein Einwurf gerichtet war. Ausserdem scheint Clausius übersehen zu haben, daß Eisenlohr die Nichtexistenz einer abstossenden Kraft auf »eine einfache Thatsache der Erfahrung« zu stützen vorgiebt. So kann man doch nach meiner Ansicht einen Satz nicht nennen, der auf theoretischen Voraussetzungen beruht. Ich mußte, da sich Eisenlohr so ausdrückt, annehmen, daß er directe Versuche kannte, woraus er Obiges folgerte. Hierauf bezog sich, was ich zunächst dagegen sagte. Ich habe ihn also nicht weniger, sondern mehr Thatsachen eingeräumt, als die, an welche Clausius hier erinnert.

Wenn Eisenlohr, wie es den Anschein hat, und wie es thatsächlich von anderen Seiten geschehen ist, Clausius Theorie in dem Sinne aufgefaßt hat, als sey die Annahme von Molecularkräften zur Erklärung der Expansion überflüssig, und als würden jene Kräfte durch die Bewegung der Moleculë ersetzt: so glaube ich, daß unter andern folgende Stelle Grund zu einem solchen Mißverständniß giebt.

In d. Ann. Bd. 100, S. 358 wird als dritte von einem ideellen Gase zu erfüllende Voraussetzung angegeben, daß der Einfluß der Molecularkräfte verschwindend klein sey. Diefs wird näher dahin erläutert, daß 1) ihre Intensität in den mittleren Entfernungen, 2) die Zeit, wo sich die Molecüle in den Sphären ihrer gegenseitigen Wirkung befinden, verschwindend klein sey. Was hier vorausgesetzt wird, sind offenbar nur die zwei genannten Punkte. Wie folgt aber aus diesen, daß der Einfluß der Molecularkräfte überhaupt, denn eine specielle Beziehung wird nicht genannt, verschwindend klein sey? Was mit diesem viel umfassenden Ausdruck gesagt seyn soll, ist mir unverständlich. Jedenfalls ist dadurch der Deutung Raum gegeben, als sey die Kleinheit jenes Einflusses ohne Einschränkung und in jeder Beziehung mit *vorausgesetzt*; und dann müßte die Expansion der Gase auch ohne abstossende Molecularkräfte möglich seyn. Dieselbe Auffassung wird auch an andern Stellen begünstigt, z. B. S. 354 wo es heisst: »Ich glaube, daß durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht.« Nach bekannten mechanischen Principien erzeugt Bewegung nie Kraft, und die Wirkung der Kräfte ist vom Bewegungszustande der Massen stets unabhängig. Die Bewegung kann die Masse nur an den Ort ihrer Kraftäufserung bringen, welche an demselben Orte auch ohne Bewegung mit derselben Intensität hätte erfolgen müssen. Wenn also ein eingeschlossenes Gas Expansion zeigt, so müssen die Atome an der Gränze, seyen sie bewegt oder nicht, abstossende Kräfte haben, deren Summe der Expansivwirkung gleich ist, und deren Intensität beim einzelnen Atom gerade nach Clausius Annahme besonders groß seyn muß, weil verhältnißmäßig wenig Atome theilhaft sind. Sollten demnach diese an sich bedeutenden Kräfte auf irgend einen besonderen Umstand ohne Einfluß seyn, so bedurfte es einer besonderen Begründung. Ein solches Verhalten läßt sich weder im Allgemeinen voraussetzen, noch aus der geringen Dauer der Kraftwirkung folgern.

2. Ferner sagt Clausius, daß ich seine Ansicht falsch

aufgefaßt hätte, indem ich die von ihm behauptete Ausgleichung zwischen den verschiedenen Bewegungsarten der Molecüle eine physische nannte, und der aus einer Wahrscheinlichkeitsrechnung hervorgehenden entgegengesetzte. Ich hätte nämlich die allmähliche Ausgleichung so verstanden, als solle sie bei jedem einzelnen Molecül stattfinden. Dafs mir Clausius einen solchen Gedanken unterlegt, den ich nirgends geäußert habe, kann wohl nur davon herrühren, dafs ihn der von mir hervorgehobene Unterschied zwischen der angestrebten und der dem Zufall unterworfenen Ausgleichung nicht deutlich ist. Die Stelle, auf welche sich meine Aeußerung bezog (S. 356) lautet: »Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältnifs zu einander haben, werden sie sich nicht weiter vermehren oder vermindern.« Nicht, dafs das Wort »durchschnittlich« weggelassen ist, hat mich zu meiner Entgegnung veranlaßt, sondern die Behauptung, dafs das constante Verhältnifs, sey es in größern oder kleinern Gasmengen, als ein wirkliches, nicht blofs wahrscheinliches erfolgen soll. Aus der vorausgehenden Betrachtung kann sich nichts weiter ergeben, als dafs gröfsere Abweichungen von dem bestimmten Verhältnifs weit seltener eintreten werden als kleinere, während sehr grofse immer möglich bleiben. Ein solches Ergebnifs würde zwar genügen, um eine Theorie mit einzelnen Beobachtungen in Einklang zu bringen; denn in diesen könnte zufällig die Abweichung sehr gering gewesen seyn. Allein einestheils müßte man die Abweichungen wenigstens nachträglich auf anderem Wege motiviren können, und dieß ist hier unmöglich, weil ein physischer Grund nicht existirt. Andernteils sind es nicht blofs einzelne Beobachtungen, sondern anerkannte Gesetze, die ein wirkliches constantes Verhältnifs erfordern würden, an deren Stelle jedoch, so lange man an Clausius Hypothese festhalten will, für immer ein blofs wahrscheinliches Zutreffen gesetzt wird.

3. Ferner bestreitet Clausius, dafs er bewegte starre

Atome ohne Abstosungskraft als möglich zugelassen habe, und rügt es, daß ich ihm eine solche Ansicht zugeschrieben habe, ohne ein Citat anzuführen. Die betreffende Stelle, welche ich nicht näher bezeichnet habe, weil sie gleich im Anfang der vorher genannten Abhandlung (d. Ann. Bd. 100, S. 355) steht, lautet: »Selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Massenatome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, daß ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern daß in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Gränzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.« Vorher geht die Erklärung, daß der Verfasser die Ansicht Krönig's vollkommen theilt, und dieser hat ausdrücklich eine Abstosungskraft der Atome, außer der durch ihre Elasticität nach ihrem Zusammenstoß hervorgerufenen, von seiner Hypothese ausgeschlossen. Mit der Annahme starrer Atome fällt auch diese Elasticität weg, und die Atome können also weder vor noch bei ihrem Zusammenstoß ihre Bewegung auf einander übertragen. Auch im weiteren Verlaufe der Abhandlung finde ich keine Stelle, aus der deutlich zu ersehen wäre, daß Clausius den Atomen eine Abstosungskraft beilegte. Zwar ist öfters von Molecularkräften die Rede, die in großer Nähe der Atome zur Wirkksamkeit kommen. Deren Vorhandenseyn wird jedoch nur als Grund von Abweichungen und Unterschieden berücksichtigt, nie als Bedingung der gesamten Theorie gefordert, und es bleibt unentschieden, ob darunter Anziehungen zu verstehen sind. Ich glaube daher, daß mich die anfänglich von Clausius erklärte Uebereinstimmung mit Krönig rechtfertigt, wenn ich ihm die Ansicht zugeschrieben habe, daß die Atome in keinem noch so kleinen Abstände eine Abstosung auf einander üben, oder doch zu üben brauchen.

4. Ferner erklärt Clausius, nachdem er durch Berechnung der mittlern Weglänge der Molecüle gezeigt hat, daß die Langsamkeit der Diffusion der Gase mit seiner Annahme harmonirt, ohne allen weitem Nachweis auch meinen

Einwand für ungerechtfertigt, daß die Langsamkeit der Wärmeleitung in der Luft derselben entgegensteht; gleich als ob die Wärmeleitung mit der Diffusion auf gleichen Bedingungen beruhte. Es ist jedoch leicht zu sehen, daß der letztere Einwand gar nicht davon berührt wird, ob die Wege kurz oder lang sind. Stossen sich nämlich zwei gleiche elastische Körper central, so tauschen sie ihre Geschwindigkeiten aus. Die Bewegung nach dem Stosse ist dieselbe, als wenn beide Körper ungehindert ihren Weg verfolgt hätten. Die Fälle, wo zwei sich treffende Molecüle ungleich sind, oder sich nicht central stossen, bedingen offenbar keine Aenderung in der Gesamtwirkung. Wenn also in zwei aneinander gränzenden Räumen die Luftmolecüle verschiedene mittlere Geschwindigkeit hätten, so müßte die Ausgleichung augenblicklich erfolgen, d. h. in ebenso kurzer Zeit, als sie gebrauchten, um aus dem einen Raum in den andern, wenn er leer ist, zu treten. Ebenso schnell müßte sich in zwei angränzenden Lufträumen eine anfänglich verschiedene Temperatur ausgleichen. Dieser Umstand widerspricht aber im auffallendsten Maasse dem wirklichen Verhalten der Gase; denn es ist bekannt, daß kalte und warme Luft längere Zeit neben einander bestehen können.

Von dem Vorstehenden sind es nur die Punkte 2 und 4, welche nach den neuern, in der anfangs citirten Schrift von Clausius gegebenen Erklärungen noch Einwände gegen dessen Ansicht enthalten. Der erstere betrifft keine Erscheinungen, die mit dieser Ansicht geradezu unvereinbar sind, wie eine solche im letztern hervortrat; es handelt sich hier vielmehr um eine Lücke, die unabänderlich in der Erklärung der Erscheinungen übrig bleiben muß, wenn die Bewegung der Molecüle, wie es bei ihrem indifferenten Verhalten nicht anders seyn kann, größtentheils dem Zufall überlassen ist. Die Erklärung kann alsdann nicht über diejenigen Vorgänge hinausgehen, die durch rein summarische Wirkungen völlig bestimmt sind, sie wird unvermögend, sobald eine Wirkung durch die Verschiedenheit der Bewegung bedingt ist. So war es z. B. leicht, das Mariotte's-

sche Gesetz aus Krönig's Hypothese für den Fall abzuleiten, wo ein Gas ein Gefäß gleichmäfsig erfüllt. Allein die Berechnung paßt nicht mehr, wenn verschiedene Dichtigkeit in demselben Raume stattfindet, wie in der freien Atmosphäre. Dafs hier dem Mariotte'schen Gesetze gemäß die Dichtigkeit in geometrischer Progression für gleiche Höhenincremente abnimmt, ist auf Grund jener Hypothese gar nicht nothwendig, weil die Verschiedenheit der Dichtigkeit von der Vertheilung der lebendigen Kraft, nicht blofs von ihrer Summe abhängt. Um dies zu sehen, braucht man nur anzunehmen, dafs die lebendige Kraft aller Atome vermehrt um das Aequivalent ihrer Höhe gleich sey — ein Zustand, dessen Fortdauer möglich ist — dann wird die grösste Dichtigkeit da eintreten, wo die Verticalgeschwindigkeit am geringsten ist, das ist in der grössten Höhe, soweit noch alle Richtungen in der Bewegung der Molecüle gleich vertreten sind. Da sich hiernach eine völlig umgekehrte Anordnung der Dichtigkeit mit der Hypothese verträgt, so leuchtet ein, dafs noch unzählige andere Anordnungen möglich seyn würden, und die wirkliche nur ganz durch Zufall stattfände.

Ein noch deutlicheres Beispiel eines Vorgangs, der bei der in Rede stehenden Hypothese unerklärbar ist, bietet die Wellenbewegung, welche der Fortpflanzung des Schalles durch die Luft zu Grunde liegt. Ich erwähne dasselbe nur als hierher gehörig, da der betreffende Einwand schon von anderen Seiten erhoben worden ist.

Im Folgenden will ich, ohne eine Entscheidung für die eine oder andere Ansicht in Betreff der inneren Natur der Körper herbeizuführen oder vorauszusetzen, auf einen mit der mechanischen Wärmetheorie verknüpften Umstand hinweisen, der möglicherweise von Einfluss auf unsere cosmischen Ansichten werden kann. Man weifs, dafs die Temperatur von der Erdoberfläche nach innen zunimmt, weiter nach oben abnimmt. Es ist vielleicht bisher nie bezweifelt worden, dafs die Fortdauer eines solchen Zustandes einen beständigen Wärmestrom von innen nach ausen erfordert. Da aber Wärme nur auf Kosten der Bewegung oder irgend

einer Spannung erzeugt werden kann, so ist eine unbegrenzte Wärmeerzeugung im Innern der Erde undenkbar, und es bleibt daher nur übrig anzunehmen, wie es wohl gewöhnlich geschieht, daß die Erde in einer beständigen Abkühlung begriffen ist.

Diese Schlußfolge beruht jedoch auf einer Voraussetzung, welche durch die mechanische Wärmetheorie in Frage gestellt wird: nämlich auf der, daß das Gleichgewicht der Wärme bei constanter Temperatur stattfindet, und daß bei verschiedener Temperatur sich berührender Körper immer Wärme nach dem kältern hin übergeht.

Setzt man aber voraus, daß die Wärme in der lebendigen Kraft eines Stoffes besteht, und daß dieser Stoff, ganz oder theilweise, in höherm oder mindern Grade, von der Erde angezogen wird, was sich wenigstens noch nicht für unmöglich erklären läßt, so ist leicht zu ersehen, daß die Erdanziehung auch auf die Wärme einen Einfluß üben muß, daß also der Satz von der Temperatur in der verticalen Richtung eine Modification erleidet. Sofern nämlich ein bewegtes Atom nicht immer in gleicher Höhe bleibt, hängt die Veränderung seiner lebendigen Kraft zum Theil von seiner Schwere ab, und es kann den obern benachbarten Atomen im Allgemeinen keine ebenso große Geschwindigkeit mittheilen als den untern. Unter speciellen Umständen ist dieß allerdings möglich. Wenn z. B. die bewegten Atome an unveränderliche Gleichgewichtslagen durch eine der Ausweichung proportionale elastische Kraft gebunden sind, so hört jeder Einfluß der Schwere auf die Bewegung auf. Solchen einzelnen Fällen gegenüber giebt es jedoch wieder andere, in denen jener Einfluß größer seyn würde, als er ohne unwahrscheinliche Consequenzen seyn kann; so daß jedenfalls der wirkliche Werth innerhalb der Gränzen liegt, zwischen denen das Resultat der Berechnung variirt.

Ich betrachte zuerst den Fall, wo (wie Krönig in seiner Theorie der Gase annahm) jedes Atom sich unabhängig von allen andern bewegt. Soll sowohl in Bezug auf Dich-

tigkeit als auf Temperatur in den verschiedenen Höhenschichten eines Luftraums keine Aenderung eintreten, so muß, so oft eine Masse A von der Höhe h bis $h+x$ steigt, eine ihr gleiche Masse von $h+x$ bis h sinken, und mit derselben Geschwindigkeit c in der Höhe h ankommen, mit welcher die erstere Masse dieselbe verlief. Die lebendige Kraft betrug vor und nach der Bewegung $A \frac{c^2}{2}$ in der Höhe h und $A \left(\frac{c^2}{2} - gx \right)$ in der Höhe $h+x$. Da bei allen übrigen Lufttheilchen dasselbe stattfindet, so ist die lebendige Kraft der Masseneinheit in der Höhe $h+x$ um gx kleiner als in der Höhe h . Demnach nimmt die Temperatur im Gleichgewichtszustande der Wärme nach oben zu im einfachen Verhältniß des Höhenunterschieds ab.

Ist b die Temperaturabnahme für jedes Meter der Höhe, beträgt die mittlere Geschwindigkeit der Luftatome an der Erdoberfläche bei 0°C. , wie es die frühere Berechnung ergab, 609 Meter, ist die absolute Temperatur des Eispunkts $= 273^\circ$, und $g = 9,806$, so verhält sich

$$\frac{1}{2} \cdot 609^2 : 9,806 = 273 : b,$$

woraus hervorgeht

$$b = 0,0144^\circ \text{C.}$$

Diese Zahl ist fast dreimal so groß als die wirkliche Temperaturabnahme beträgt, da die Beobachtungen von d'Aubuisson, Gay-Lussac u. a. nahezu $0,005^\circ \text{C.}$ ergeben, und würde sich mit denselben nur unter Annahme eines bedeutenden Wärmestromes, welcher der gewöhnlichen Ansicht entgegen aus dem Weltraum in die Erde ginge, in Einklang bringen lassen.

Der eben betrachtete Fall entspricht offenbar dem Maximum des Einflusses der Schwere, weil letzterer desto größer seyn muß, je weiter sich die Bewegung der Atome erstreckt. Folgende zwei Fälle entgegengesetzter Art lassen sich noch unter vereinfachenden Annahmen leicht einer Berechnung unterwerfen: 1) wenn die Wirkungssphären der Atome klein genug sind, daß sie in den mittlern Entfernungen

einander nicht erreichen; 2) wenn die Weite der Bewegung gegen die Entfernung der Atome verschwindend klein ist. In beiden Fällen betrachte ich nur eine verticale Reihe von Atomen, die sich vertical bewegen, und ihre Oscillationen gleichzeitig ausführen.

Im erstern Falle ist es nur nöthig den Vorgang beim Zusammentreffen zweier Atome m_1 und m_2 zu bestimmen. Es sey x die Höhe ihres Schwerpunkts, ξ ihr Abstand, m die Summe ihrer Massen; dann sind die Abscissen von m_1 und m_2 einzeln

$$x - \frac{m^2}{m} \xi; \quad x + \frac{m_1}{m} \xi,$$

und ihre Bewegungsgleichungen

$$x'' = -g; \quad \xi'' = m f(\xi) = m v'(\xi)$$

woraus

$$x'^2 = 2g(a-x); \quad \xi'^2 = c^2 + 2m v(\xi),$$

wo a die größste Höhe des Schwerpunkts, c die gegenseitig relative Geschwindigkeit der Atome an der Wirkungsgränze, und die Accente Differentialquotienten nach der Zeit bezeichnen. Aus diesen Gleichungen folgt, daß in gleichen Zeiten vor und nach dem Stofse x und ξ gleiche, x' und ξ' entgegengesetzte Werthe haben. Es sey r das Minimum von ξ , s der Durchmesser der Wirkungssphäre, und $2t$ die Zeit, während welcher beide Atome in gegenseitiger Wirkung sind; dann ist an der Gränze der Wirkungssphäre $\pm x' = gt$; $\mp \xi' = c$,

wo das obere Zeichen vor, das untere nach dem Stofse gilt. Demnach sind die lebendigen Kräfte der Masseneinheit beider Atome

$$\frac{1}{2} \left(x' - \frac{m_2}{m} \xi' \right)^2 = \frac{1}{2} \left(gt + \frac{m_2}{m} c \right)^2$$

$$\frac{1}{2} \left(x' + \frac{m_1}{m} \xi' \right)^2 = \frac{1}{2} \left(gt - \frac{m_1}{m} c \right)^2.$$

Ist ferner $l - s$ der Weg, den das obere Atom m_2 in indifferentem Zustande zu durchlaufen hat, bis es die Wirkungssphäre des nächst höheren erreicht, so verliert seine Masseneinheit auf diesem Wege eine lebendige Kraft gleich

$g(l-s)$; daher ist die lebendige Kraft der Masseneinheit von m_2 beim Eintritt in die Wirkungssphäre des nächst höhern Atoms um

$$D = g(l-s) + \frac{1}{2} \left(gt + \frac{m_2}{m} c \right)^2 - \frac{1}{2} \left(gt - \frac{m_1}{m} c \right)^2 \\ = (l-s+ct) + \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{c^2}{2}$$

kleiner als die entsprechende von m_1 . Sieht man von dem letzten Theile, der nur eine Unterbrechung der Regelmäßigkeit bildet, und bei Gleichheit der Massen wegfällt, ab, so stimmt das Resultat mit dem des ersten Falles überein, nur ist das Höhenincrement l um die GröÙe $s - ct$ vermindert, welche der Wirkung des Stofses zuzuschreiben ist. Zu ihrer Bestimmung erhält man aus der für ξ^2 aufgestellten Gleichung

$$ct = \int_r^{\cdot} \frac{\partial \xi}{\sqrt{1 + \frac{2m}{c^2} v(\xi)}}.$$

Nimmt man an, dafs innerhalb der Wirkungssphäre die Abstofsung nie in Anziehung übergeht, dafs also $f(\xi)$ stets positiv ist, so wächst $v(\xi)$ mit ξ , und da $v(s) = 0$ ist, so ist $v(\xi) < 0$ für $\xi < s$; folglich

$$ct > \int_r^{\cdot} \partial \xi = s - r$$

oder

$$s - ct < r.$$

Demnach ist die Beeinträchtigung des Einflusses der Schwere durch das Zusammenstofsen der Atome geringer als die Abkürzung der Wege bei Uebertragung der Bewegung von dem einen auf den andern. Der Weg l wird nämlich um das Stück r abgekürzt, insofern das Atom m_2 bereits um das Stück r höher steht als m_1 , sobald es dessen Bewegung fortzusetzen anfängt. Die Differenz der lebendigen Kräfte aber beträgt mehr als $g(l-r)$. Die Weite der Oscillationen muß also kleiner als $\frac{1}{2}$ des Abstands der

Atome seyn, wenn der gedachte Fall einige Wahrscheinlichkeit haben soll.

Als entgegengesetztes Extrem ist nun der Fall zu untersuchen, wo die Oscillationsweite gegen den Abstand der Atome sehr klein ist. In einer Reihe von $n+1$ Atomen, die durch die Indices $0, 1, 2 \dots n$, von unten nach oben gezählt, unterschieden werden mögen, und deren erstes und letztes fest seyn, wirke jedes abstoßend nach beiden Seiten hin nur auf das nächstfolgende. Die Massen seyen alle einander gleich. Die Höhe des k ten Atoms sey im bewegungslosen Zustande $= kl - a_k$, in der Bewegung $= kl - a_k + x_k$, so daß a_k die Senkung des Atoms infolge seiner Schwere bezeichnet, welche als gering betrachtet werden soll. Die Bewegungsgleichung lautet alsdann:

$$x''_k = -g + f(l - a_k + a_{k-1} + x_k - x_{k-1}) - f(l - a_{k+1} + a_k + x_{k+1} - x_k).$$

Nach Voraussetzung müssen alle x und x'' zugleich verschwinden, und man hat

$$g = f(l - a_k + a_{k-1}) - f(l - a_{k+1} + a_k)$$

oder mit Vernachlässigung der höhern Potenzen der Differenzen der a

$$g = f'(l)(a_{k+1} + a_{k-1} - 2a_k)$$

Die Auflösung dieser recurrirenden Gleichung, welcher noch die Endwerthe $a_0 = 0$, $a_n = 0$ beizufügen sind, ergiebt

$$a_k = k(n-k) \frac{g}{-2f'(l)}.$$

Ferner erhält man mit Vernachlässigung der höhern Potenzen der x

$$x''_k = f'(l - a_k + a_{k-1})(x_k - x_{k-1}) - f'(l - a_{k+1} + a_k)(x_{k+1} - x_k).$$

Da alle Atome gleichzeitig oscilliren sollen, so kann man setzen

$$x_k = b_k \sin \alpha t,$$

wodurch die Gleichung in folgende übergeht

$$-b_k \alpha^2 = f'(l - a_k + a_{k-1})(b_k - b_{k-1}) - f'(l - a_{k+1} + a_k)(b_{k+1} - b_k).$$

Es sey

$$\alpha^2 = -f'(l) \cdot 2(1 - \cos \varphi), \quad \varepsilon = \frac{gf''(l)}{2[f'(l)]^2}.$$

Substituirt man die Werthe der α , so kommt

$$b_{k+1} + b_{k-1} - 2b_k \cos \varphi = \varepsilon(n - 2k + 1)(b_k - b_{k-1}) - \varepsilon(n - 2k - 1)(b_{k+1} - b_k) = \varepsilon L.$$

Dies mit $\sin k\varphi$ multiplicirt giebt

$$[b_{k+1} \sin k\varphi - b_k \sin(k+1)\varphi] - [b_k \sin(k-1)\varphi - b_{k-1} \sin k\varphi] = \varepsilon L \sin k\varphi.$$

Summirt man von $k=1$ an, so kommt mit Beachtung, daß $b_0 = 0$ ist:

$$b_{k+1} \sin k\varphi - b_k \sin(k+1)\varphi = \varepsilon \sum L \sin k\varphi = \varepsilon M$$

oder

$$\frac{b_{k+1}}{\sin(k+1)\varphi} - \frac{b_k}{\sin k\varphi} = \frac{\varepsilon M}{\sin k\varphi \sin(k+1)\varphi} = \varepsilon N.$$

Summirt man nochmals, und setzt

$$b_1 = b \sin \varphi,$$

so kommt

$$\frac{b_k}{\sin k\varphi} - b = \varepsilon \sum N.$$

In erster Annäherung ist also

$$b_k = b \sin k\varphi.$$

Diesen Werth kann man, da höhere Potenzen von ε nicht berücksichtigt werden, in L einführen; dann kommt

$$L \sin k\varphi = b[(n - 2k)(1 - \cos \varphi)(1 - \cos 2k\varphi) + \frac{1}{2} \cos(2k - 1)\varphi - \frac{1}{2} \cos(2k + 1)\varphi]$$

und nach Summation

$$M = b \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \left[\frac{\sin k\varphi \sin(k+1)\varphi}{\sin \varphi} + k(n - k) \cos k\varphi \sin(k+1)\varphi - (k+1)(n - k - 1) \sin k\varphi \cos(k+1)\varphi \right]$$

woraus

$$N = b \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \left[\frac{1}{\sin \varphi} + k(n - k) \cot k\varphi - (k+1)(n - k - 1) \cot(k+1)\varphi \right]$$

und nach nochmaliger Summation

$$\sum N = b \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \left[\frac{k-1}{\sin \varphi} + (n-1) \cot \varphi - k(n-k) \cot k\varphi \right]$$

demzufolge

$$b_k = b \sin k\varphi \left[1 + \varepsilon \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \left(\frac{k-1}{\sin \varphi} + (n-1) \cot \varphi - k(n-k) \cot k\varphi \right) \right].$$

Da $b_n = 0$ ist, so muß $n\varphi$ ein Vielfaches von π seyn, also

$$\varphi = \frac{\mu\pi}{n}; \quad \alpha = 2\sqrt{-f'(l)} \sin \frac{\mu\pi}{2n}.$$

Die lebendige Kraft der Masseneinheit des k ten Atoms ist

$$\frac{1}{2} \alpha'^2 = \frac{1}{2} b_k^2 \alpha^2 \cos^2 \alpha t$$

ihr mittlerer Werth der Zeit nach

$$= \frac{1}{4} b_k^2 \alpha^2 = -f'(l) b^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 k\varphi \times \\ \left[1 + 2\varepsilon \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \left(\frac{k-1}{\sin \varphi} + (n-1) \cot \varphi - k(n-k) \cot k\varphi \right) \right].$$

Nimmt man an, daß in einer Menge verticaler Reihen von Atomen alle Werthe von μ gleich oft vorkommen, und berechnet den mittlern Werth des letzten Ausdrucks durch Integration nach φ zwischen den Gränzen einer Periode, so ergibt sich die Gröfse

$$- \frac{1}{4} b^2 f'(l) [1 - 2(k-1)(2n-2k-1)\varepsilon].$$

Die lebendige Kraft wächst also von der Mitte nach beiden Enden hin.

Nur der unterste Theil dieser Atomenreihen läßt sich als in gleichem Falle mit der untern Schicht der Atmosphäre betrachten. Vernachlässigt man demgemäß k gegen n , so wird der obige Ausdruck

$$= -\frac{1}{4} b^2 f'(l) (1 - 4kn\varepsilon)$$

und zeigt eine der Höhe proportionale Abnahme der lebendigen Kraft oder der Temperatur an. Um den Coëfficienten der Abnahme $4n\varepsilon$ näher zu bestimmen, kann man annehmen, daß in den engen Gränzen der Bewegung die Abstosung einer Potenz der Entfernung proportional sey, daß also

$$f(l) = cl^{-r}$$

sey; dann wird

$$\varepsilon = \frac{g}{2c} \frac{r+1}{r} l.$$

Ist die mittlere Geschwindigkeit 609^m , so ist

$$609^2 = -\frac{1}{2} f'(l) b^2 = \frac{1}{2} c r b^2 l^{-1},$$

daher

$$4\varepsilon = \frac{g(r+1)b^2}{609^2} = \frac{(r+1)b^2}{37822}.$$

Ferner ist nl , oder die Höhe der gleichdichten Atmosphäre, für 0° C. nahezu $= 8000$; daher beträgt die Temperaturabnahme für jedes Meter der Höhe

$$\frac{4n\varepsilon}{l} = \frac{8000(r+1)b^2}{37822 l^2} = \frac{r+1}{4,73} \left(\frac{b}{l}\right)^2$$

und ist demnach unter den hier gemachten Voraussetzungen dem Quadrat der Oscillationsweite durch den Abstand der Atome gemessen und einfach der Erdanziehung proportional.

Durch die vorstehende Betrachtung ist nur soviel erwiesen, dafs aus der Verschiedenheit der Temperatur in den verschiedenen Höhen und Tiefen nicht ohne Weiteres auf einen Wärmestrom geschlossen werden kann. Wäre ein solcher direct und quantitativ ermittelt, so liefsen sich daraus Schlüsse auf die innere Beschaffenheit der Stoffe machen.

VII. Ueber künstlichen Boracit; von W. Heintz.

Nachdem durch die neueren Arbeiten über den Boracit von H. Rose ¹⁾, Ludwig ²⁾, Potyka ³⁾ und mir ⁴⁾ die Zusammensetzung dieses Minerals vollkommen festgestellt und namentlich dargethan worden ist, daß er Chlormagnesium enthält, war es von Interesse, Versuche anzustellen, dieses Mineral künstlich zu erzeugen. Solcher Versuche sind auf meine Veranlassung mehrere in dem hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt worden, die schliesslich zur Auffindung der dazu dienlichen Methode geführt haben.

Zunächst erwartete ich, der Boracit werde sich auf nassem Wege bilden lassen, da seine Lagerstätte im Gyps darauf hindeutet, daß der in der Natur vorkommende auf nassem Wege gebildet ist. Allein trotz vielfacher Abänderung der Versuche ihn durch doppelte Wahlverwandschaft zu erzeugen, gelang es durchaus nicht, auch nur Spuren davon zu erhalten. In den allermeisten Fällen wurden, wenn überhaupt eine borsaure Verbindung krystallisirte, die Krystalle gebildet, welche von Wöhler ⁵⁾ entdeckt und der empirischen Formel $5\text{BO}^3 + 2\text{MgO} + \text{NaO} + 30\text{HO}$ gemäß zusammengesetzt sind.

Die Untersuchung von Potyka lehrt, daß der Wassergehalt des Boracits um so größer ist, je mehr die Krystalle verwittert erscheinen. Die ganz klaren Krystalle sind vollkommen frei davon. Potyka schließt also, daß der Boracit durch Aufnahme von Wasser mit der Zeit in Stasfurtit übergehe. Ist dies der Fall, so kann die Ansicht, der Boracit habe sich bei der Temperatur unserer Atmosphäre

1) Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften 1858 (Sitzung vom 16. December.

2) Archiv der Pharm. Bd. 97, 1859. Februar und Bd. 98, 1859 Mai.

3) Diese Ann. Bd. 107, S. 433.

4) Zeitschrift für d. gesammten Naturwissenschaften 1859 Januar S. 1 u. Februar S. 105.

5) Diese Annalen Bd. 28, S. 526.*

aus einer wässrigen Lösung abgesetzt, füglich nicht mehr fest gehalten werden. Deshalb lag der Gedanke nahe, es möchte gelingen, ihn unter geeigneten Umständen in der Glühhitze zu erzeugen. Versuche, die deshalb Hr. Stud. phil. G. E. Richter auf meine Veranlassung in dem hiesigen Universitätslaboratorium anstellte, haben wirklich zu dem gehofften Resultat geführt. Sie sollen in dem Folgenden beschrieben werden.

Hr. Richter suchte zunächst durch Glühen des Rückstandes, welcher beim Verdampfen einer Mischung von zwei Theilen gebrannter Magnesia mit einer wässrigen Lösung von sechs Theilen Chlorammonium zurückblieb, wasserfreies Chlormagnesium darzustellen, was auch gelang. Dieses Chlormagnesium wurde mit Boraxglas gemischt, in einem heißen eisernen Mörser zu Pulver gestossen, welchem Gemisch noch etwas Chlorammonium hinzugesetzt wurde, um die Bildung von Magnesiumoxyd beim Glühen zu verhindern, da die Mischung bei dem Pulverisiren nicht vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt werden konnte.

Das Ganze wurde nun in einen Platintiegel eingetragen, welcher in einen mit gebrannter Magnesia ausgefütterten hessischen Tiegel und dieser seinerseits in einen Windofen gesetzt wurde, in welchem er anhaltend lebhafter Rothglühhitze ausgesetzt wurde. Darauf wurden alle Zuglöcher, während der Ofen noch voll glühender Kohlen war, mit heißer Asche verstopft, um eine möglichst langsame Abkühlung der geschmolzenen Masse zu erzielen.

Nach völligem Erkalten fanden sich am Deckel des Platintiegels Krystalle mit deutlich spiegelnden Flächen, die unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder erschienen, und im Wasser und selbst in Salzsäure nicht löslich waren. Sie besaßen also die Eigenschaften des Boracits. Durch die Analyse konnte die Vermuthung, daß sie auch die Zusammensetzung dieses Minerals besitzen, nicht zur Gewissheit erhoben werden, da nur äußerst wenige Krystalle auf diese Weise erhalten worden waren.

Die im Platintiegel enthaltene geschmolzene Masse wurde

vielfach mit Wasser behandelt und dann das darin nicht lösliche im fein vertheilten Zustande ebenfalls mikroskopisch untersucht. Auch hier zeigten sich theilweise reguläre Octäeder, doch bestand der größte Theil dieses Pulvers aus prismatischen Krystallen. Das lange Zeit mit Wasser behandelte Pulver wurde nun, um die prismatischen Krystalle zu entfernen, in verdünnte Salzsäure und dann auf ein Filtrum gebracht, worauf es so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthielt. Von dem Rückstande auf dem Filtrum wurde die qualitative Analyse gemacht, wobei Borsäure, Magnesia, Spuren von Natron und nur ganz geringe Mengen von Chlor gefunden wurden, welcher Umstand darauf hindeutet, daß wenn überhaupt doch nur äußerst wenig Boracit gebildet seyn konnte. Auf dem eingeschlagenen Wege wurde also kein günstiges Resultat erhalten.

Deshalb rieth ich Hrn. Richter eine größere Masse Lösungsmittel in Form einer geschmolzenen Chloralkaliverbindung bei einem nächsten Versuch anzuwenden. Zu dem Ende wurden vier Loth gebrannte Magnesia in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit einer Lösung von sechzehn Loth Chlorammonium und acht und zwanzig Loth Chlornatrium gemischt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und in einem Platintiegel geschmolzen. Die erstarrte Masse wurde in einem gut verschließbaren Glase aufbewahrt. Ein Theil derselben wurde mit wasserfreier Borsäure gemischt und in einem Platintiegel, der in einen hessischen gestellt war, geschmolzen. Beim Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser hinterblieben nur prismatische Krystalle. Solche von regulärer Form konnten darin nicht entdeckt werden.

Zu einem anderen Versuch wurden 200 Grm. des Gemischs von Chlornatrium und Chlormagnesium mit 5 Grm. der Verbindung von Magnesia und Borsäure, die aus einer kochenden Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Borax unter Zusatz von kohlensaurem Natron bis zu nur schwach saurer Reaction gefällt wird (die angewendete

Verbindung enthielt 87 Proc. Magnesia) und mit 10 Grm. wasserfreier, fein gepulverter Borsäure gemischt und in einem Platintiegel geschmolzen. Die sehr allmählich erkaltete Schmelze wurde zerrieben und ein Theil mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, wobei sich nicht Alles auflöste. Es blieben viele kleine, leicht durch glänzende Flächen erkennbare Krystalle zurück. Unter dem Mikroskop betrachtet, ließen sich zwei Arten von Krystallen unterscheiden. Die eine hatte prismatische Form, während die andere dem regulären System angehörte. Namentlich wurden Octaëder und Tetraëder erkannt. Weitere Versuche ergaben, daß die prismatischen Krystalle sich langsam in kalter concentrirter Salzsäure auflösten, während die regulären, wenn auch etwas angegriffen, zurückblieben. Dieser Umstand gab ein Mittel an die Hand, die letzteren von den ersteren zu befreien. Nach mehrtägiger Einwirkung der Salzsäure war die Scheidung vollkommen, wie die mikroskopische Untersuchung nachwies.

Die regulären Krystalle wurden hierauf so lange mit destillirtem Wasser ausgeseift, bis das Filtrat frei von Chlor war. Die zuerst an der Luft, dann bei 100° C. getrockneten Krystalle erleiden bei schwachem Glühen keinen Gewichtsverlust. In Masse haben sie das Ansehen eines feinen Pulvers. Sie erscheinen wie feiner Sand. Erhitzt man dieselben auf einer Glasplatte, so nimmt das Pulver ein größeres Ansehen an. Seine Theilchen hängen sich an einander und an der Glasplatte fest, so daß sie bei verticaler Lage der Glasplatte sogar daran hängen bleiben. Beim Erkalten fallen sie dann in Klumpen ab. Eclatanter ist diese Erscheinung auf einem Platinblech, namentlich, wenn man die erhitzten Krystalle auf ein großes, kaltes Platinblech schüttet. Sie scheinen während der Erhitzung gleichsam wie befeuchtet und wie wenn sie an einander klebten. Führt man mit einem Glasstabe durch die erkaltenden Krystalle hindurch, so ballen sie sich zu beiden Seiten und vor der Spitze des Glasstabes zusammen und lassen sich in Massen fortschieben. Nach völligem Erkalten ist diese

Eigenschaft verschwunden. Diese Erscheinung ist offenbar eine Folge der durch die Wärme hervorgebrachten Pyro-Elektricität der Krystalle. Sie verhalten sich genau so, wie sich bei den Versuchen von Brewster ¹⁾ das Pulver des Turmalins verhielt.

Bei der qualitativen Analyse fand sich in diesen Krystallen Magnesia, Borsäure und Chlor. Natron war nicht vorhanden. Die quantitative Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das schwach geglühte Pulver mit reinem trocknen kohlensauren Natron geschmolzen, die Masse in Wasser aufgeweicht und dann mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt und erhitzt wurde. Das Chlorsilber wurde dann abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers durch Salzsäure die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt.

Auf diese Weise erhielt Hr. Richter unter Anwendung aller nothwendigen Vorsichtsmaßregeln folgende Zahlen:

I. 0,3085 Grm. lieferten 0,1086 Grm. Chlorsilber und 0,2641 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,02685 Grm. oder 8,70 Proc. Chlor und 0,09517 Grm. oder 30,85 Proc. Magnesia.

II. 0,2345 Grm. gaben 0,080 Grm. Chlorsilber und 0,2013 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,01978 Grm. oder 8,44 Proc. Chlor und 0,07254 Grm. oder 30,93 Proc. Magnesia.

Diese regulären Krystalle besitzen also die Zusammensetzung des Boracits, wie folgende Tabelle zeigt:

	I.	II.	berechnet.	
Chlormagnesium	11,64	11,29	10,63	Cl Mg
Magnesia	25,95	26,18	26,86	6 Mg O
Borsäure	62,41	62,53	62,51	8 B O ³
	100.	100.	100.	

Zwar ist die Menge des gefundenen Chlors etwas größer, als die Formel verlangt, die der Magnesia aber etwas geringer. Allein vergleicht man die bei den Analysen des natürlichen Boracits gefundenen Zahlen (siehe die oben ci-

1) Diese Ann. Bd. 2, S. 303*.

tirten Arbeiten) mit den für seine Zusammensetzung nach der Formel berechneten, so findet sich durchgehend dieselbe Differenz. An der Identität der erzeugten Krystalle mit dem Boracit kann daher nicht gezweifelt werden, worauf schon ihre physikalischen Eigenschaften hingedeutet hatten.

Um die Zusammensetzung der nadelförmigen Krystalle, die zugleich mit den regulären sich bilden und in kalter concentrirter Salzsäure löslich sind, zu ermitteln, machte Hr. Richter einen neuen Versuch zur Darstellung derselben. Von jener Mischung von Chlormagnesium und Chlor-natrium, deren Darstellung oben erwähnt ist, wurde ein Theil mit einer entsprechenden Menge gebrannter Magnesia und wasserfreier Borsäure in dem Verhältniß von drei Atomen zu vier Atomen gemischt, wie früher zusammengeschmolzen und sehr langsamer Erkaltung überlassen.

Der Schmelzkuchen wurde hierauf lange Zeit mit Wasser in Berührung gelassen und dann der nicht aufgelöste Theil durch Umrühren und Drücken mit einem Glasstabe zerkleinert. Beim Umrühren erhielt sich ein Theil desselben längere Zeit aufgeschlämmt, während ein anderer sich schnell zu Boden senkte. Die Untersuchung zeigte, daß in jenem leichtern, aufgeschlämmten Theile vorzugsweise die nadelförmigen Krystalle enthalten waren, während der schwerere sich schnell zu Boden senkende Theil zumeist aus regulären Krystallen bestand. Dieser Umstand machte eine annähernde Trennung beider Theile leicht möglich. Da die prismatischen Krystalle wieder aus leichteren und schwereren zu bestehen schienen, so versuchte Hr. Richter auch diese nach Möglichkeit zu trennen. Den schwereren, regulären Krystallen waren noch immer nadelförmige beigemengt. Sie wurden deshalb wiederum durch Behandlung mit concentrirter kalter Salzsäure gereinigt.

Zuerst führte Hr. Richter noch eine Analyse des von Neuem dargestellten Boracits aus, wandte aber die Vorsicht an, ihn zuvor in einem Agatmörser aufs Feinste zu schlämmen, um das innerhalb der Krystalle etwa eingeschlossene Chlormagnesium durch Waschen mit Wasser entfernen zu

könn
Weis
Zabl
O.
d. h.
ders
sia, c
erhal
F
Bora

des
die
Bein
sey
zu

kry
sch
Por
Bo
ent
gel
sch
ein
sp
Me
de
m
ich
W
fü

können. Das gewaschene Pulver wurde dann in derselben Weise, wie früher die Krystalle, analysirt wobei folgende Zahlen erhalten wurden.

0,675 Grm. derselben lieferten 0,2273 Grm. Chlorsilber, d. h. 0,0562 Grm. oder 8,33 Proc. Chlor. Aus 0,148 Grm. derselben wurden 0,1277 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,04602 Grm. oder 31,10 Proc. Magnesia, erhalten.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des künstlichen Boracits:

	gefunden.	berechnet.	
Chlormagnesium	11,14	10,63	ClMg
Magnesia	26,41	26,86	6MgO
Borsäure	62,45	62,51	8BO ³
	100.	100.	

Diese Resultate lehren, dafs wirklich die Zusammensetzung des geschlämten Pulvers der Rechnung näher kommt, als die des nicht geschlämten. Es scheint daher wirklich eine Beimengung von Chlormagnesium die Ursache davon zu seyn, dafs der Chlorgehalt bei allen Analysen des Boracits zu grofs bestimmt worden ist.

Bei der qualitativen Prüfung des leichtern, prismatisch krystallinischen Pulvers, welches von dem Boracit abgeschlämmt worden war, fand sich, dafs beide abgeschlämmte Portionen, das leichtere wie das schwerere, neben Magnesia Borsäure und sehr geringe Spuren von Natron noch Chlor enthielten, jenes aber weniger als dieses. Da ich den Chlorgehalt desselben auf Rechnung des darin enthaltenen Boracits schreiben zu dürfen glaubte, so hoffte ich durch Abrechnen einer solchen Menge Boracit, als dem gefundenen Chlor entspricht, von der angewendeten Menge, und einer solchen Menge Magnesia, als dieser Boracit enthält, von der gefundenen Menge Magnesia die Zusammensetzung des damit gemengten Pulvers ermitteln zu können. Deshalb veranlafste ich Hrn. Richter auch von diesen Substanzen in derselben Weise, wie von dem Boracit, quantitative Analysen auszuführen. Derselbe erhielt folgende Resultate:

0,687 Grm. des leichtern der beiden Pulver lieferten 0,0079 Grm. Chlorsilber und 0,944 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00195 Grm. oder 0,28 Proc. Chlor und 0,34018 Grm. oder 49,52 Proc. Magnesia. 0,28 Proc. Chlor entsprechen 3,52 Proc. Boracit, woraus 1,10 Proc. Magnesia erhalten werden. Es bleiben also für 96,48 Theile der borsäuren Magnesia 48,92 Theile Magnesia, die also mit 48,06 Theilen Borsäure verbunden sind. Hiernach bestehen 100 Theile dieser Verbindung, wie sie in dem leichtesten der abgeschlammten Pulver enthalten ist, aus

		berechnet.	
Magnesia	50,19	50,07	7 MgO
Borsäure	49,81	49,93	4 BO ³
	100.	100.	

0,3632 Grm. des schwereren, abgeschlammten Pulvers gaben 0,0085 Grm. Chlorsilber und 0,415 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0021 Grm. oder 0,58 Proc. Chlor und 0,1495 Grm. oder 41,16 Proc. Magnesia. In derselben Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuch berechnet sich die Zusammensetzung des dem Boracit beigemengten Pulvers in Procenten zu

		berechnet.	
Magnesia	41,93	41,74	5 MgO
Borsäure	58,07	58,26	4 BO ³
	100.	100.	

Diese Resultate lehren, daß die prismatisch krystallisirte Substanz noch ein Gemenge von mindestens zwei Verbindungen ist, welche durch das Schlämmen natürlich nicht vollkommen von einander geschieden werden können. Ich vermuthe, daß sie aus den Verbindungen $\text{BO}^3 + \text{MgO}$ und $\text{BO}^3 + 2\text{MgO}$ besteht, von denen erstere in dem gröberen, letztere in dem feineren Pulver vorwaltet.

Der Umstand, daß, ungeachtet die Menge der Magnesia und der Borsäure, welche bei den beschriebenen Versuchen mit dem Gemenge von Chlornatrium und Chlormagnesium geschmolzen wurde, dem Aequivalentverhältniß jener beiden Körper, in welchen sie im Boracit enthalten sind, angepaßt war, doch stets Verbindungen derselben entstanden, die

mehr Magnesia enthalten, als im Boracit enthalten ist, führte mich zu der Ansicht, es möchte die Bildung von Magnesia aus Chlormagnesium unter dem Einfluß der Feuchtigkeit der Luft während des Schmelzens die Ursache hiervon seyn. Die Bildung des Boracits wird natürlich dadurch beeinträchtigt. Deshalb veranlaßte ich Hrn. Richter noch einen Versuch wie die früheren auszuführen, das Mengenverhältniß zwischen Borsäure und Magnesia aber so zu wählen, daß von letzterer nur die Hälfte von der Menge in Anwendung kam, welche mit dem Borsäurequantum die Verbindung gegeben haben würde, die im Boracit enthalten ist. Das Resultat war, daß nun in der That eine weit kleinere Menge der prismatischen Krystalle gebildet worden war. Der erzeugte Boracit aber war bedeutend undeutlicher krystallisirt, so daß man unter dem Mikroskop selten Krystalle fand, die als Boracitkrystalle deutlich erkannt werden konnten.

Wenn nun aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, daß der Boracit auf feurigem Wege bei Abwesenheit von Wasser leicht künstlich dargestellt werden kann, während die Versuche, ihn auf nassem Wege zu erzeugen, sämtlich mißlangen, so darf darauf keineswegs der Schluß gebaut werden, daß er nur auf trockenem Wege entstehen könne. Denn es könnten möglicher Weise nur die Umstände, unter denen er sich auf nassem Wege bildet, bei den erwähnten Versuchen nicht eingehalten worden seyn. Hält man aber die obigen Resultate mit der Beobachtung von Potyka zusammen, wonach der Boracit, wenn er lange an der Luft liegt, allmählich Wasser aufnimmt und in Stasfurtit übergeht, so dürfte wohl in Betreff der Bildung des natürlichen Boracits die Frage aufgeworfen werden können, ob nicht der Gyps, in welchem man ihn eingelagert findet, natürlich auf nassem Wege, aber erst nach der Bildung des Boracits auf feurigem Wege entstanden seyn könnte. Ich überlasse es den Fachmännern, diese nicht uninteressante geognostische Frage zur Entscheidung zu bringen.

VIII. Ueber die Zusammensetzung des Harmotoms und Phillipsits (Baryt- und Kalk-Harmotoms); von C. Rammelsberg.

Obwohl noch immer nicht entschieden ist, ob die Formen dieser beiden Mineralien dem zweigliedrigen (rhombischen) oder dem viergliedrigen (quadratischen, tetragonalen) System angehören, und Naumann noch kürzlich ¹⁾ darauf hingewiesen hat, daß ihre bekannten Zwillinge aus einer besonderen Art viergliedriger Häufelächner entstanden seyn dürften, wobei sich die Vierkantner in Rhombenocäeder verwandeln (daher rhombotype Hemiëdrie von Naumann genannt), so bieten sie doch in jedem Fall ein schönes Beispiel von Isomorphie in der Gruppe der Zeolithe dar. Allein schon Köhler hat in seiner ausführlichen Arbeit ²⁾ vor 24 Jahren nachgewiesen, daß die älteren Analysen keine analoge Zusammensetzung für beide anzunehmen gestatten. Er sah sich gerade deswegen zu einer Wiederholung derselben veranlaßt, gelangte aber auch zu dem Resultat, daß ihre Zusammensetzung eine verschiedene sey.

Für den *Phillipsit* von Marburg und Kassel nahm er den Sauerstoff von

$$\begin{aligned} \text{R} : \text{Al} : \text{Si} : \text{H} &= 1 : 4 : 10 : 6 \\ &= \overline{1} : 2 : 1\frac{1}{2} \end{aligned}$$

an; für den *Harmotom* hingegen glaubte er aus seinen Analysen (Andreasberg, Oberstein, Strontian) das Verhältniß

$$\begin{aligned} \text{R} : \text{Al} : \text{Si} : \text{H} &= 1 : 3\frac{1}{2} : 11 : 6 \\ &= \overline{1} : 2\frac{1}{2} : 1\frac{1}{2} \end{aligned}$$

ableiten zu müssen.

Zugleich machte Köhler darauf aufmerksam, daß der Harmotom hiernach als eine Verbindung von Phillipsit und einem Desmin angesehen werden könne, welcher Baryt statt

1) Diese Ann. Bd. 96, 580.

2) Ebendas. Bd. 37, S. 561.

Kalk enthalte, um so mehr, als die Krystallform des Desmins unverkennbare Beziehungen zu der des Phillipsits und Harmotoms zeige.

Das Sauerstoffverhältniß $1:3\frac{1}{2}$ zwischen den Monoxyden und der Thonerde ist aber ein so ungewöhnliches, daß es nicht ohne Prüfung angenommen werden darf. Berechnen wir deshalb die älteren Analysen des *Harmotoms*, so wie die späteren von Damour und Kerl, und zwar unter der doppelten Annahme: $\text{Si}_a = 51,9$ Proc. und $\text{Si}_b = 53,3$ Proc. Sauerstoff, so erhalten wir folgende Sauerstoffverhältnisse:

		R : Äl	R, Äl : Si _a	Si _b
1. Andreasberg	a. Köhler	1:3,33 = 0,90:3	1:2,37	2,43
	b. Derselbe	2,67 1,12	2,30	2,36
	c. Kerl	3,09 0,97	2,43	2,50
2. Oberstein	Köhler	3,34 0,90	2,41	2,48
3. Strontian	a. Connel	2,77 1,08	2,52	2,58
	b. Köhler	3,06 0,98	2,35	2,42
	c. Damour	2,95 1,01	2,48	2,54
	d. Derselbe	3,12 0,96	2,40	2,45
	Mittel	1:3,04 = 0,99:3	1:2,4	2,47

		Äl : Si _a	Si _b	H : Si _a	Si _b
1. Andreasberg	a. Köhler	1:3,07	3,17	1:1,80	1,90
	b. Derselbe	3,17	3,23	1,80	1,83
	c. Kerl	3,23	3,30	1,61	1,65
2. Oberstein	Köhler	3,13	3,23	1,80	1,90
3. Strontian	a. Connel	3,43	3,50	1,84	1,88
	b. Köhler	3,13	3,20	1,80	1,90
	c. Damour	3,30	3,40	2,10	2,17
	d. Derselbe	3,13	3,23	1,96	2,00
	Mittel	1:3,2	3,28	1:1,84	1,9

Das Mittel der Analysen ergibt also den Sauerstoff der Thonerde dreimal so groß als den der Monoxyde. Aber der Sauerstoff der Säure ist höchstens das $2\frac{1}{2}$ -fache von dem der Basen, in welchem Fall zwischen der Thon-

erde und Kieselsäure das Verhältnifs $1:3\frac{1}{2}$ herrschen mufs. Endlich enthält das Wasser offenbar halb so viel Sauerstoff als die Säure. Es ergibt sich mithin für den Harmotom mit grofser Wahrscheinlichkeit die Sauerstoffproportion

$$\text{R} : \text{Äl} : \text{Si} : \text{H} = 1 : 3 : 10 : 5.$$

Schon vor langer Zeit hatte ich einige Versuche mit dem Harmotom von Andreasberg angestellt ¹⁾, ohne jedoch das Alkali zu bestimmen. Ich habe deshalb jetzt sorgfältig ausgesuchte Krystalle dieser Localität, die von Kalkspath durch schwache Säure befreit waren, so wie die grofsen Krystalle von Strontian von neuem untersucht, und erhalten:

	1. Andreasberg		2. Strontian	
	Sauerstoff		Sauerstoff	
Kieselsäure	48,49	25,16 (25,84)	47,52	24,66 (25,32)
Thonerde	16,35	7,63	16,94	7,91
Baryt	20,08	2,098	20,25	2,12
Kali	2,07	0,352	1,00	0,45
Natron	Spur		1,09	
Wasser	13,00	11,56	13,45	11,96
	99,99		100,25	

Hier ist der Sauerstoff:

	$\text{R} : \text{Äl}$		$\text{R}, \text{Äl} : \text{Si}_a$	Si_a
1.	$1 : 3,1 = 0,96 : 3$		$1 : 2,50$	2,56
2.	$3,08 = 0,98 : 3$		2,34	2,40
	$\text{Äl} : \text{Si}_a$	Si_a	$\text{H} : \text{Si}_a$	Si_a
1.	$1 : 3,30$	3,39	$1 : 2,18$	2,23
2.	3,12	3,20	2,06	2,12.

Diese Versuche bestätigen das oben angeführte Sauerstoffverhältnifs $1:3:10:5$, wonach man den Harmotom durch die Formel



1) Handwörterbuch, I, 291.

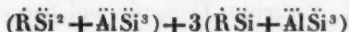
bezeichnen kann, in welcher das erste Glied ein Quadrisilikat, das zweite ein Bisilikat ist. Obwohl aber eine solche Formel den Vorzug der Kürze hat, und mit einem Blick die stöchiometrische Zusammensetzung des Minerals übersehen läßt, drückt sie doch schwerlich die Constitution der Verbindung aus. Um die willkürliche Vertheilung der Säure unter die Basen zu vermeiden, scheint es angemessen, in Doppelsilikaten nur gleiche Sättigungsstufen anzunehmen. Dann besteht der Harmotom aus 1 At. R^4Si^5 , 3 At. Al^4Si^5 und 20 At. Wasser. Will man aber diese Silikate nicht als selbstständige gelten lassen, so mag man sie entweder in



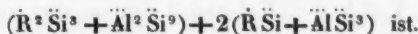
oder in



auflösen, so daß das Ganze entweder



oder



Was nun den *Phillipsit* (Kalkharmotom) betrifft, so zerfallen die unter diesem Namen untersuchten Substanzen in zwei Abtheilungen: A) solche, die 7 Proc. Kalk und 4 bis 6 Proc. Kali enthalten, und B) solche, die 3 bis 5 Proc. Kalk, 4 bis 6 Proc. Kali und 4 bis 6 Proc. Natron enthalten.

Sauerstoff.

		R : Al	R, Al : Si _a	Si _a
A. 1. Giefßen.	Wernekin	1:3,33 = 0,90:3	1:2,05	2,10
2. Marburg	a. L. Gmelin	3,45	0,87	1,88
	b. Köhler	4,00	0,75	2,06
	c. Genth	3,03	0,99	1,94
3. Kassel	Köhler	4,00	0,75	1,84
4. Island	a. Damour	2,97	1,01	1,83
	b. Derselbe	3,27	0,92	1,83
B. 1. Irland	Connel	3,11	0,96	1,85
2. Sicilien ¹⁾	S. v. Walters.	3,47	0,87	1,98
3. Sicilien ²⁾	Derselbe	3,03	0,99	2,04

1) Palagonia. 2) Aci Castello.

Poggendorff's Annal. Bd. CX.

		Äl: Si _a	Si _b	H: Si _a	Si _b
A. 1. Giefßen.	Wernekinck	1:2,7 = 2,72		1:1,65	1,70
2. Marburg	a. L. Gmelin	2,4	2,5	1,66	1,70
	b. Köhler	2,6	2,64	1,76	1,80
	c. Genth	2,6	2,61	1,73	1,74
3. Kassel	Köhler	2,3	2,36	1,60	1,65
4. Island	a. Damour	2,4	2,5	1,81	1,86
	b. Derselbe	2,4	2,45	1,80	1,84
B. 1. Irland	Connel	2,4	2,48	1,65	1,67
2. Sicilien	S. v. Walterssh.	2,6	2,62	1,94	1,99
3. Sicilien	Derselbe	2,7	2,80	1,92	1,97

Der Sauerstoff von R:Äl ist in fünf Fällen nahe = 1:3, einmal = 1:3 $\frac{1}{4}$, zweimal nahe 1:3 $\frac{1}{2}$, zweimal = 1:4. Aber der Sauerstoff der Basen und der Säure ist unzweifelhaft = 1:2. Zwischen Thonerde und Säure herrscht im Mittel das Verhältniß 1:2,51—2,56, also 1:2 $\frac{1}{2}$, die Analysen A. 1, 2 b, 2 c, B 2 und 3 deuten aber vielmehr auf 1:2 $\frac{2}{3}$, wie es seyn muß, wenn R:Äl = 1:3 ist. Endlich ist der Sauerstoff des Wassers und der Säure im Mittel = 1:1,8, mehrfach aber nur = 1:1,6 = 5:8.

Wir sehen also, daß der Phillipsit noch Zweifel übrig läßt, welche durch genaue Analysen beseitigt werden müssen. Aber die Mehrzahl der vorhandenen spricht für das Verhältniß 1:3:8:5, welches die Formel



ausdrückt.

Da auch Köhler's Versuche die Bisilikatmischung des Ganzen ergeben, so muß, wenn R:Äl = 1:4, der Sauerstoff Äl:Si = 1:2 $\frac{1}{2}$ seyn. Da letztere Proportion in 2b = 1:2,6, in 3 aber 1:2,3 ist, so sieht man, daß diese Analysen keine Bürgschaft für die angenommene Proportion 1:4:10:6 geben, welche die beiden Silikate in dem Verhältniß von 3:4 Atomen, sowie 18 At. Wasser liefert.

Auch der Gismondin ist ein der Form nach den beiden

erwähnten jedenfalls sehr nahestehender Zeolith. Die einzige von Marignac herrührende Analyse setzt leider seine Zusammensetzung ebenfalls nicht ganz außer Zweifel, denn nach ihr ist der Sauerstoff von $R : \ddot{Al} : \ddot{Si} : H = 1 : 3 : 4,4 : 4,4$, also nahe $= 1 : 3 : 4\frac{1}{2} : 4\frac{1}{2}$, oder ein Hydrat der Nephelinmischung. Man kann daher höchstens vermuthen, der Gismondin möchte $1 : 3 : 4 : 4$ haben, und muß auch hier die Entscheidung weiteren Versuchen überlassen.

So viel steht jedoch fest, daß die genannten unter den Zeolithen eine durch Aehnlichkeit der Krystallform ausgezeichnete isomorphe Gruppe bilden, deren Glieder stöchiometrisch verschieden sind.

	R	\ddot{Al}	\ddot{Si}	H
Gismondin	1	3	4	4
oder	1	3	$4\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$
Phillipsit	1	3	8	5^1
Harmotom	1	3	10	5.

Eine ähnliche Gruppe sechsgliedrig krystallisirter Zeolithe, deren Isomorphie jedoch noch nicht für alle feststeht, bilden:

Gmelinit	}	1	3	8	6
Chabasit z. Th.					
Chabasit z. Th.		1	3	9^1	6

Gehört auch der Herschelit hierher? Und wie verhält er sich zum Gmelinit?

- 1) Der sechsgliedrige *Herschelit* hat dieselbe Zusammensetzung; in ihm ist Natron unter den Monoxyden herrschend.
- 2) Wahrscheinlich richtiger $= 10$.

IX. Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider.

VI. Ueber Quecksilberoxyfluorid und Quecksilberfluorid; von R. Finkener.

Berzelius ¹⁾ hat angegeben, dass man durch Zusammenbringen von Quecksilberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure Quecksilberfluorid als ein licht-orangelbliches Pulver erhalte und beim Eindampfen einer fluorwasserstoffsäuren Auflösung desselben als dunkelgelbe Prismen. Analytische Beweise für die Richtigkeit dieser Angaben sind indess von Berzelius nicht beigebracht worden.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass das, was Berzelius für Quecksilberfluorid hielt, nicht solches war, sondern wasserhaltiges Quecksilberoxyfluorid.

Wird frisch gefälltes und vollständig ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Fluorwasserstoffsäure eingetragen, so lösen sich die ersten Portionen unter Erwärmung vollständig auf; bei fernerem Eintragen findet keine Lösung mehr statt, aber das Quecksilberoxyd verwandelt sich ziemlich schnell in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver. Man fährt mit dem Eintragen nur so lange fort, als diese Verwandlung schnell stattfindet und vermeidet sorgfältig einen Ueberschuss an Quecksilberoxyd.

Das gelbe krystallinische Pulver, nachdem es von der Flüssigkeit abfiltrirt, zwischen Fließpapier stark abgepresst und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet worden ist, hat die Zusammensetzung des Quecksilberoxyfluorids, wie folgende Analysen ²⁾ zeigen:

1) 1,068 Grm. gaben 1,054 Grm. Schwefelquecksilber

1) Diese Ann. Bd. 1, S. 35.

2) Die Quecksilber- und Fluorbestimmungen sind so ausgeführt, wie es in meiner früheren Mittheilung über das Quecksilberfluorid angegeben ist.

und 0,173 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,304 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,174 Grm. Ca Fl).

- 2) 1,121 Grm. gaben 1,107 Grm. Schwefelquecksilber und 0,179 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,309 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,177 Grm. Ca Fl).
- 3) 0,912 Grm. im Gemenge mit einem Ueberschuß von frisch ausgeglühtem und fein gepulvertem Bleioxyd in ein enghalsiges Glaskölbchen eingeschlossen, verloren beim Erhitzen im Sandbade auf nahe 200° 0,031 Grm. Wasser.
- 4) 0,596 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, verloren 0,018 Grm. Wasser.

Da die untersuchte Substanz ihrem ganzen Verhalten nach zu den Quecksilberoxydverbindungen gehört und da sie, wie aus Analyse 1 und 2 folgt, auf 2 Aequiv. Quecksilber nur 1 Aequiv. Fluor enthält, so muß sie als *wasserhaltiges Oxyfluorid* bezeichnet werden. In der That befinden sich die Ergebnisse der Analysen mit der Formel Hg Fl , $\text{Hg O} + \text{H O}$ in genügender Uebereinstimmung

		Gefunden:				
	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
2 Hg = 200	84,75 Proc.	85,08	85,13	—	—	85,10
Fl = 19	8,05 "	7,90	7,78	—	—	7,84
O = 8	3,39 "	—	—	—	—	—
H O = 9	3,81 "	—	—	3,40	3,02	3,21
236 100,00.						

Dieselbe Zusammensetzung haben die orangegelben Krystalle, die beim langsamen Abdampfen einer fluorwasserstoffsauren Auflösung von Quecksilberoxyd erhalten werden. Die Form dieser Krystalle hat sich, da sie gewöhnlich abgerundete Flächen zeigen, nicht deutlich erkennen lassen. Sie geben zerrieben ein hellgelbes Pulver.

- 1) 1,104 derselben (bei 60 bis 80° angeschossen) gaben 1,084 Grm. Schwefelquecksilber und 0,177 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,308 Grm. Ca O, SO_3 .
- 2) 0,613 Grm. derselben Krystalle verloren 0,021 Grm. Wasser.

3) 0,822 Grm. (bei 20° C. angeschossen) gaben 0,801 Grm. Schwefelquecksilber und 0,133 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,235 Grm. CaO, SO₃ (entsprechend 0,135 Grm. CaFl).

4) 0,787 Grm. verloren 0,032 Grm. Wasser.

Berechnet nach	Gefunden				
HgFl, HgO+HO	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
84,75 Proc. Hg	84,65	—	84,00	—	84,32
8,05 " Fl	7,81	—	7,88	—	7,85
3,39 " O	—	—	—	—	—
3,81 " HO	—	3,43	—	4,07	3,75
100,00.					

Das Quecksilberoxyfluorid wird durch Wasser, selbst in der Kälte, so gut wie vollständig zersetzt. Dabei nimmt es anfangs eine orangeroth, später wieder eine gelbe Farbe an. In der Lösung ist außer Fluorwasserstoffsäure etwas Quecksilberoxyd enthalten, der Rückstand besteht aus fast reinem Quecksilberoxyd. Ein solcher zeigte bei der Analyse einen Gehalt von $\frac{1}{3}$ Proc. Fluor und 92,17 Proc. Quecksilber. Die Formel des Quecksilberoxydes verlangt 92,59 Proc. Quecksilber.

Bei einer Temperatur von 100° erfährt das Quecksilberoxyfluorid keine Veränderung. Bei höherer Temperatur färbt es sich dunkler und giebt Wasser ab, welches Glas angreift; endlich schmilzt es und wird unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber vollständig zersetzt.

Fremy ¹⁾ hat angegeben, beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Quecksilberoxyd in concentrirter Fluorwasserstoffsäure Quecksilberfluorid in langen farblosen Nadeln erhalten zu haben. Diese enthielten nach ihm Krystallwasser und zersetzten sich unter dem Einfluß des Lichts in ein basisches Salz und Fluorwasserstoffsäure. Die Resultate seiner Analysen hat Fremy wegen mangelnder Uebereinstimmung derselben nicht mitgetheilt.

Die Darstellung dieser von Fremy erwähnten Krystalle ist mir trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Dage-

1) *Annal. de chim. et phys.* T. XLVII. 38.

gen habe ich das Quecksilberfluorid auf andere Weise erhalten.

Trägt man in einen großen Ueberschuß von Fluorwasserstoffsäure (mit etwa 50 Proc. reinem Fluorwasserstoff) trocknes Quecksilberoxyd ein, so wird dieß in eine zusammenhängende, ziemlich feste weiße Masse verwandelt. Diese ist wasserhaltiges Quecksilberfluorid. Dasselbe enthält indess, nach dieser Methode dargestellt, leicht kleine Mengen von Quecksilberoxyd eingeschlossen. Sicherer erhält man die Verbindung rein, wenn man feuchtes Quecksilberoxyd durch Fluorwasserstoffsäure zunächst in Oxyfluorid überführt, die Flüssigkeit von diesem abgiefst und durch Fluorwasserstoffsäure ersetzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation verwandelt sich das gelbe Oxyfluorid unter Wärmeentwicklung und Aufnahme der überstehenden Flüssigkeit fast plötzlich in eine weiße, zusammenhängende, kristallinische Masse von wasserhaltigem Quecksilberfluorid.

Die Analyse der Verbindung ergab Folgendes:

- 1) 1,090 Grm. gaben 0,921 Grm. Schwefelquecksilber und 0,301 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,527 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,302 Grm. Ca Fl).
- 2) 0,995 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure und Kalk 0,121 Grm. Wasser.
- 3) 1,024 Grm. (einer anderen Darstellung) gaben 0,861 Grm. Schwefelquecksilber und 0,269 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,476 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,273 Grm. Ca Fl).

Aus diesen Daten leitet sich die Formel $\text{HgFl} + 2\text{HO}$ ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	Mittel:
Hg	= 100	72,99 Proc.	72,84	—	72,48	72,66
Fl	= 19	13,87 "	13,45	—	12,80	13,13
2HO	= 18	13,14 "	—	12,16	—	12,16
	237	100,00				97,95.

Das Quecksilberfluorid läßt sich durch Temperaturerhöhung nicht entwässern: schon bei 50° C. entweicht mit

dem Wasser Fluorwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Oxyfluorid. In trockener Luft, auch bei Zutritt des Lichts, scheint es sich nicht zu verändern. Gegen Wasser verhält es sich wie das Oxyfluorid (s. oben).

Man wird bemerken, daß durch ihr ganzes Verhalten gegen Quecksilberoxyd die Flußsäure mehr an eine Sauerstoff- als an eine Wasserstoffsäure erinnert. Der sehr merkwürdige Umstand, daß sie Goldoxyd nicht auflöst, hat schon früher Fremy zu ähnlichen Betrachtungen Veranlassung gegeben.

Versetzt man eine fluorwasserstoffsäure Auflösung von Quecksilberfluorid mit Ammoniak im geringen Ueberschufs, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort eine weisse gallertartige Masse aus, die beim Auswaschen, ohne Zersetzung zu erfahren, ihre gallertartige Beschaffenheit verliert und nach dem Trocknen (über Schwefelsäure) ein schön weisses Pulver darstellt.

- 1) 1,174 Grm. dieses Pulvers gaben bei der Analyse 1,148 Grm. Schwefelquecksilber und 0,191 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,333 Grm. schwefelsaure Kalkerde (entsprechend 0,191 Grm. Ca Fl).
- 2) 0,954 Grm. gaben 0,942 Grm. Schwefelquecksilber und 0,154 Grm. Fluorcalcium, resp. 0,268 Grm. Ca O, SO₃ (entsprechend 0,154 Grm. Ca Fl).
- 3) 0,898 Grm. wurden mit Einfach-Schwefelkalium und etwas Kali destillirt, das entwickelte Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen und der nach dem Abdampfen der salzsauren Lösung zurückbleibende Salmiak nach der von Mohr angegebenen Methode maassanalytisch bestimmt; es wurden verbraucht 20,2 CC. Silberlösung (1 CC. enthält 0,01 Grm. Ag).
- 4) 0,736 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, erforderten 16,8 CC. Silberlösung.

Nimmt man an, daß das gefundene Ammoniak als solches in der Verbindung enthalten war, so führen die ge-

funder
Diese

4 Hg
2 Fl
2 O
NH

D
weitig
Wird
200°
Quec
gleich
Dami
Amm
suche
besti
verlo
genat
gleich
6 F

mufs

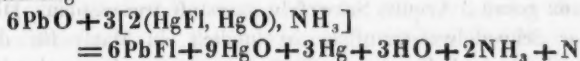
I
wass
Hg C
gefa
nium

1) 1

gefundenen Werthe zu der Formel $2(\text{HgFl}, \text{HgO}), \text{NH}_3$.
Dieser entsprechen nämlich folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	Mittel:
4 Hg = 400	84,93 Proc.	84,30	84,86	—	—	84,58
2 Fl = 38	8,07 "	7,92	7,84	—	—	7,89
2 O = 16	3,39 "	3,37 ¹⁾	3,39	—	—	3,38
NH ₃ = 17	3,61 "	—	—	3,54	3,59	3,57
	471 100,00.					99,42.

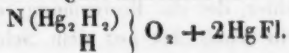
Die obige Formel befindet sich indess mit dem anderweitigen Verhalten der Substanz nicht völlig im Einklang. Wird diese nämlich mit Bleioxyd im Glaskölbchen bis etwa 200° C. erhitzt, so erhält man aufser einem Sublimat von Quecksilber stark ammoniakalisch reagirendes Wasser, zugleich aber findet eine Entwicklung von Stickstoff statt. Damit scheint angedeutet, dafs in der Verbindung nicht Ammoniak, sondern Amid enthalten ist. Bei einem Versuche, bei dem der Gewichtsverlust des Kölbchens genau bestimmt und der entwickelte Stickstoff gemessen wurde, verloren 1,044 Grm. Substanz 0,061 Grm., darunter ziemlich genau 10 CC. Stickstoff. Nach der folgenden Zersetzungsgleichung



mufs die Verbindung verlieren:

	Theorie:	Versuch:
Ammoniak u. Wasser	= 4,32 Proc.	4,79
Stickstoff	= 0,99 "	1,05
	<u>5,31</u>	<u>5,84.</u>

Die Verbindung lässt sich hiernach betrachten als ein wasserhaltiges Quecksilberoxyamifluorid $= 2\text{HgFl}, \text{HgNH}_2, \text{HgO} + \text{HO}$. Nach der Mercuramintheorie kann sie aufgefasst werden als eine Verbindung von Dimercurammoniumoxydhydrat mit Quecksilberfluorid:



1) Der Sauerstoff ist nach dem gefundenen Quecksilbergehalte berechnet

VII. Zur maafsanalytischen Bestimmung des Antimons;
von R. Schneider.

Bekanntlich wird das Antimon in den bei weitem meisten Fällen der Analyse als Schwefelantimon abgeschieden. Da diese Substanz indels wegen wechselnder Zusammensetzung nicht ohne Weiteres zur Bestimmung gebracht werden kann, so hat man die Aufgabe, sie in eine leicht bestimmbare Form überzuführen. Nach Seiten der Gewichtsanalyse kann diese Aufgabe als gelöst betrachtet werden: die in neuerer Zeit von Bunsen ¹⁾ vorgeschlagenen Methoden zur Verwandlung des Schwefelantimons in antimonsaures Antimonoxyd lassen an Genauigkeit und Sicherheit nichts zu wünschen übrig. Für die maafsanalytische Bestimmung des Antimons dagegen ist bis jetzt keine Methode angegeben worden, bei der das Schwefelantimon als Ausgangspunkt genommen wird. Gerade nach einer solchen aber ist das Bedürfnis nahe gelegt. Die im Folgenden beschriebene Methode scheint mir geeignet, diesem Bedürfnis abzuhelfen.

Das Schwefelantimon, das aus Lösungen, gleichviel ob diese Antimonoxyd oder Antimonsäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, zersetzt sich bei Behandlung mit kochender Salzsäure so, daß für 1 Aequiv. Antimon genau 3 Aequiv. Schwefelwasserstoff frei werden. Dieser Schwefelwasserstoffgas ist folglich ein Maafs für das Antimon und die genaue Bestimmung jenes kann als eine indirecte Bestimmung für dieses gelten. Es handelt sich also streng genommen nur um eine maafsanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. Diese kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

Versucht man, das aus dem Schwefelantimon durch kochende Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff, nach dem Auffangen in überschüssiger Eisenchloridlösung, durch Messen des entstandenen Eisenoxyduls mit übermangansauerm Kali zu bestimmen, so erhält man sehr ungenaue Resultate. Der Fehler, der die Bestimmung trifft, ist dadurch bedingt, daß ein Theil des aus dem Schwefelwasserstoff

1) Annal der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 3.

sich
sench
desse
setzt
Schw
beim
Eisen
steht
gegel
nend
saure
dend
schie
sung
nen
fels
das
Schw
C
wass
E
stim
Zwei
Meth
giebt
cent
erha
M
felw
und
gen
1) I
2) I
st
w
ri
3)
4)

sich ausscheidenden Schwefels durch das überschüssige Eisenchlorid zu Schwefelsäure oxydirt wird und dafs in Folge dessen etwas Eisenoxydul entsteht, das sich dem durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs gebildeten hinzuaddirt. Schon vor längerer Zeit hat H. Rose ¹⁾ beobachtet, dafs beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine erwärmte Eisenchloridlösung eine kleine Menge von Schwefelsäure entsteht. In dem vorliegenden Falle sind dieselben Bedingungen gegeben, da die zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs dienende Eisenchloridlösung sich durch die einströmenden salzsaurer Dämpfe beträchtlich erwärmt. Die Menge der sich bildenden Schwefelsäure ist niemals bedeutend und gewifs verschieden je nach der Temperatur, bis zu der die Eisenlösung bei der Destillation erwärmt wird. Uebrigens scheinen aufer Schwefelsäure auch niedrigere Oxyde des Schwefels in kleiner Menge gebildet zu werden. Keinenfalls kann das entstandene Eisenoxydul als ein genaues Maafs für den Schwefelwasserstoff, resp. das Antimon angesehen werden ²⁾).

Genauere Resultate erhält man, wenn man das Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt.

Es sind gegen die Genauigkeit der jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs von verschiedenen Seiten Zweifel erhoben worden. Bunsen selbst ³⁾ scheint diese Methode nicht für besonders genau zu halten und Mohr ⁴⁾ giebt an, bei verschiedenen Messungen je nach der Concentration der Flüssigkeiten ziemlich abweichende Resultate erhalten zu haben.

Man mufs zugeben, dafs die directe Messung des Schwefelwasserstoffs mit Iodlösung nicht den Grad von Sicherheit und Schärfe gestattet, der sich bei der Messung der schwefeligen Säure nach demselben Verfahren erreichen läfst. Den-

1) Diese Ann. Bd. 47, S. 161.

2) Es ist nach diesen Andeutungen klar, dafs auch die bekannte Zinkbestimmung nach Schwarz von einem Fehler getroffen wird, sobald man, wie es gewöhnlich geschieht, auf das Schwefelzink erwärmte Eisenchloridlösung einwirken läfst.

3) Dessen Schrift über jodometr. Bestimmungen S. 26.

4) Lehrbuch Bd. I, S. 302.

noch finde ich, dafs wenn gewissen Bedingungen entsprochen ist, die fragliche Methode ziemlich genaue und brauchbare Resultate liefert. Diese Bedingungen sind namentlich: dafs man (in Bezug auf den Gehalt der Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff) die Verdünnungsgränze soweit ausdehnt, wie es bei der Messung der schwefligen Säure zu geschehen pflegt, — dafs zur Verdünnung vollkommen luftfreies Wasser angewandt wird, und dafs die Messungen möglichst schnell ausgeführt werden. Die rothe Färbung, die auf Zusatz von Iodlösung zu schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten (bei Anwesenheit von Stärke) vorübergehend eintritt, ist bei starker Verdünnung nur schwach, verschwindet schnell wieder und hindert nicht das deutliche Eintreten der Iodstärke-reaction.

Das Detail des Verfahrens ist etwa folgendes:

Das durch Schwefelwasserstoff aus der mit Weinstein-säure ¹⁾ versetzten Lösung gefällte Schwefelantimon wird auf einem Filtrum aus schwedischem Filtrirpapier gesammelt und vollständig, zuletzt mit heifsem Wasser, ausgewaschen. Es ist gut, den Niederschlag bei der Filtration auf der inneren Oberfläche des Filtrums möglichst auszubreiten, so jedoch, dafs er wenigstens $\frac{1}{2}$ Zoll vom oberen Rande desselben entfernt bleibt.

Das Filtrum mit dem etwas betrockneten Niederschlage wird darauf vorsichtig vom Trichter genommen, durch leises Drücken und Drehen in eine längliche Form gebracht, so dafs es eben durch den Hals des Kochkölbchens bequem eingeführt werden kann. Bei einiger Uebung gelangt man sehr bald dahin, diese Operation ohne Verletzung des Filtrums und ohne allen Verlust an Schwefelantimon ausführen zu können. Diefs gelingt natürlich weit leichter, wenn man den Niederschlag vorher ganz trocken werden liefs,

1) Der Zusatz von Weinsteinsäure ist durchaus nothwendig, da das aus salzsauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelantimon hartnäckig etwas Chlorantimon zurückhält, was bei Gegenwart von Weinsteinsäure nicht der Fall ist.

wobei er bekanntlich auf ein sehr geringes Volumen zusammensinkt.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zum Auffangen des Schwefelwasserstoffs kann man sich passend eines Apparates bedienen, ähnlich jenem, den Bunsen in seiner bekannten Abhandlung über jodometrische Bestimmungen beschrieben hat. Die Größe des Kochkölbchens richtet sich nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,3 oder 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt; für 0,4 bis 1 Grm. SbS_3 kann der Inhalt desselben 200 CC. betragen. Der kugelförmige Bauch desselben muß gegen den Hals scharf abgegränzt, der letztere aber muß ziemlich eng, lang und cylindrisch gestaltet seyn. Die als Vorlage dienende Retorte hat im Halse zwei starke kugelförmige Erweiterungen. Der Bauch derselben wird mit luftfreiem Wasser angefüllt, dem man je nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons 30 bis 50 CC. Aetzammoniakflüssigkeit zufügt.

Nachdem das Schwefelantimon in den Kolben eingebracht ist, übergießt man dasselbe mit einer zur Zersetzung mehr als hinreichenden Menge Salzsäure, der man $\frac{1}{3}$ ihres Volumens Wasser beigemischt hat, applicirt sofort die Gasleitungsröhre und schreitet zur Destillation.

Die Flüssigkeit in der Vorlage muß auch nach beendigter Destillation noch alkalisch reagiren. Sie bleibt solange in der Retorte, bis sie völlig erkaltet ist, wird dann schnell in eine Maafsflasche übertragen und je nach der Menge des zersetzten Schwefelantimons zu $\frac{1}{2}$ oder zu 1 Litre mit luftfreiem Wasser aufgefüllt. Einen Theil dieser Flüssigkeit, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{10}$, bringt man zur Messung. Man überträgt dies Quantum in ein Becherglas, verdünnt mit dem gleichen oder dem doppelten Volumen an luftfreiem Wasser und fügt, nachdem man ein Streifchen Lackmuspapier in die Flüssigkeit gebracht, verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Auf Zusatz von Stärkelösung wird dann sofort mit Iodlösung die Messung in bekannter Weise ausgeführt.

Bezeichnet man mit a die einem Cubikc. der Iodlösung entsprechende Menge Schwefelwasserstoff, mit t die Zahl der verbrauchten Cubikc. Iodlösung, so ergibt sich der Werth für Antimon $x = \frac{\text{Sb}}{3\text{HS}} \cdot at$.

Zur Prüfung der Methode wurden 0,326 Grm. reiner Antimonglanz (von Arnsberg) durch Salzsäure zersetzt und der Schwefelwasserstoff in der oben angedeuteten Weise gemessen

$$a = 0,000803. \quad t = 123,5.$$

Berechnet:	Gefunden:
71,48 Proc. Antimon	71,74 Proc.
28,52 " Schwefel	
<u>100,00.</u>	

Einen höheren Grad von Genauigkeit als nach der hier beschriebenen Methode erreicht man, wenn man das bei der Zersetzung des Schwefelantimons entwickelte Schwefelwasserstoffgas in einer Auflösung von arsenigsaurem Natron auffängt und den Rest der arsenigen Säure mit Iodlösung zurückmischt.

Bekanntlich hat zuerst Mohr die Combination von arseniger Säure in alkalischer Lösung mit Iod vorgeschlagen und hat derselben in vieler Beziehung den Vorzug vor der Bunsen'schen Methode vindiciren zu müssen geglaubt. Ich kann dem nicht unbedingt beistimmen. Will man einmal an dem ursprünglichen Verfahren von Bunsen eine Aenderung vornehmen, wozu höchstens wegen der starken Verdünnung und der leichten Veränderlichkeit der schwefligen Säure einiger Grund vorhanden ist, so scheint mir, daß das unterschwefligsaure Natron vor dem arsenigsauren den Vorzug verdient. Die von Mohr ¹⁾ gegen jenes vorgebrachten Gründe sind nicht ganz stichhaltig. Daß dasselbe durch Chlor anders als durch Iod zersetzt wird, ist ohne Bedeutung, da es bei der Messung nie mit freiem Chlor, stets nur mit Iod in Berührung kommt; der mit seiner Anwendung verbundene Verbrauch an Iodkalium ist um so weniger zu scheuen, als zu jodometrischen Bestim-

1) Lehrbuch I. 389.

mungen nur verhältnißmäßig kleine Mengen von Substanz angewendet zu werden pflegen; daß dasselbe sich in saurer Lösung nicht unverändert hält, ist gleichfalls ohne Nachtheil, da es stets in neutraler Lösung aufbewahrt wird, und nur während der kurzen Zeit der Messung mit einer sauren Flüssigkeit in Berührung kommt. Dagegen liegt in der Giftigkeit der arsenigen Säure ein sehr triftiger Grund, dieselbe von der allgemeinen Anwendung für maassanalytische Zwecke so lange auszuschließen, als anderweitig geeignete Ersatzmittel dafür geboten werden können.

Nur wenn es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs handelt, muß ich der Anwendung der arsenigen Säure entschieden das Wort reden. Sie bietet in diesem Falle unverkennbare Vortheile und gestattet eine Schärfe der Messung, wie sie unter Anwendung anderer Mittel schwerlich erreichbar seyn dürfte.

Das oben beschriebene Verfahren ändert sich nun bei Anwendung von arseniger Säure in folgender Weise.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zum Aufangen des Schwefelwasserstoffs kann derselbe Apparat benutzt werden. Als Vorlageflüssigkeit (in der Retorte) dient die Lösung der arsenigen Säure. Diese bereitet man sich durch Auflösen einer beliebigen Menge durch Umsublimiren gereinigter arseniger Säure in Wasser, unter Zusatz von reiner Natronlösung bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction. Man giebt dieser Lösung eine Stärke, bei der sie im CC. etwa 0,005—0,006 Grm. arsenige Säure enthält und vergleicht sie mit einer Iodlösung, deren Gehalt an Iod genau bekannt ist¹⁾. Sie wird je nach der Menge des zu zersetzenden Schwefelantimons zu 50, 100 oder 200 CC. angewandt. Die letztere Quantität würde noch genügen, um das aus 1,5 Grm. Schwefelantimon entwickelte Schwefelwasserstoffgas vollständig zu zersetzen.

Durch das mit dem Schwefelwasserstoff in die Vorlageflüssigkeit einströmende salzsaure Gas nimmt diese bald eine

1) Es geschieht dies am Besten so, daß man einer bestimmten Menge der Arseniklösung zuerst einige Tropfen Salzsäure bis zur sauren Reaction, dann zweifach-kohlensaures Natron im Ueberschuß, etwas Stärkelösung und endlich Jodlösung zusetzt.

saure Reaction an und es findet dann sogleich die Ausscheidung von Schwefelarsenik statt. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ist schnell und vollständig. Chlorantimon geht bei der Destillation, wenn diese nicht unnützer Weise zu lange fortgesetzt wird, *nicht* in die Vorlage über. Ebensowenig treten flüchtige organische Substanzen auf, die sich möglicher Weise bei der Einwirkung der kochenden Salzsäure auf das Papier des Filtrums hätten bilden und die bei der späteren Messung für sich reducirend auf die Iodlösung hätten einwirken können ¹⁾).

Sobald die Vorlageflüssigkeit auf die gewöhnliche Temperatur erkaltet ist, wird sie in eine Maafsf Flasche übertragen, etwas Weinstein säure-Lösung zugefügt und bis zur Marke aufgefüllt ²⁾. Von dieser Flüssigkeit wird nach der Filtration ein bestimmter Theil abgemessen und darin nach Uebersättigung mit zweifach-kohlensaurem Natron der Gehalt an arseniger Säure durch Iodlösung bestimmt.

Die Berechnung der gesuchten aus den beobachteten Werthen ist äußerst einfach. Bezeichnet man das der angewandten Arsenlösung entsprechende Volumen Iodlösung mit V , das der Arsenlösung nach stattgehabter Destillation entsprechende Volumen Iodlösung mit v und die in 1 CC. der Iodlösung enthaltene Iodmenge mit a , so ist die gesuchte Antimonmenge $x = \frac{Sb}{2J} (V - v) a$.

Die folgenden Bestimmungen beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

- 1) Beim Kochen eines Papierfiltrums (von zwei Zoll Radius) mit Salzsäure wurden die entwickelten Dämpfe in Wasser aufgefangen, dem 8 CC. Arsenlösung (10 CC. = 23,3 CC. Iodlösung) zugesetzt waren. Nach der Destillation gebrauchte die Arsenlösung (auf Zusatz von zweifach kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction und von Stärke) 18,7 CC. Iodlösung. Es verhält sich aber $10 : 8 = 23,3 : 18,64$.
- 2) Der hierbei durch das Volumen des in der Flüssigkeit suspendirten Schwefelarseniks bedingte Fehler ist so klein, daß er in den meisten Fällen und wenn man nicht mit ungewöhnlich großen Mengen von Substanz arbeitet, vernachlässigt werden kann.

Das aus salzsauren Lösungen gefällte Schwefelarsenik hält hartnäckig, selbst nach dem Auswaschen, kleine Mengen von Chlor, ohne Zweifel als Chlorarsen, zurück. Diefes ist nicht der Fall, wenn in der Flüssigkeit etwas Weinstein säure enthalten ist.

1) 0,200 Grm. reiner Antimonglanz (von Arnsberg) wurden direct gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 23,5 CC. Jodlösung.

Angewandt 100 CC. Arsenlösung.

$V = 235$ CC. $v = 184,8$ CC. $a = 0,006$ Grm.

Daraus $x = 0,14265$ Grm. Antimon.

Berechnet:

71,48 Proc. Antimon

28,52 " Schwefel

100,00

Gefunden:

71,33 Proc.

28,67 " (a. d. Differenz)

100

2) 0,325 Grm. reiner Antimonglanz wurden durch Salzsäure zersetzt, aus der mit Weinsteinsäure versetzten, stark verdünnten Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt und das Schwefelantimon gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 23,3 CC. Jodlösung

Angewandt 100 CC. Arsenlösung.

$V = 233$ CC. $v = 151$ CC. $a = 0,006$ Grm.

Daraus $x = 0,2329$ Grm. Antimon.

Berechnet:

71,48 Proc. Antimon

28,52 " Schwefel

100,00.

Gefunden:

71,66 Proc.

28,34 " (a. d. Differenz)

100.

3) 0,407 Grm. chemisch reines Antimon wurden in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, Weinsteinsäure zugefügt und das aus der verdünnten Lösung gefällte Schwefelantimon gemessen.

10 CC. Arsenlösung = 18,25 CC. Jodlösung

Angewandt 150 CC. Arsenlösung

$V = 273,75$ CC. $v = 160,5$ CC. $a = 0,00758$ Grm.

Angewandt:

0,407 Grm. Antimon

Gefunden:

0,4065 Grm. (= 99,87 Proc.)

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die im Vorstehenden beschriebene Methode auch zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in solchen Verbindungen, die durch kochende Salzsäure zersetzbar sind, mit Vortheil angewandt werden kann.

Berlin, im Juli 1860.

X. Versuch, krystallisirte Thorerde und Tantal-säure darzustellen; von A. E. Nordenskjöld und J. J. Chydenius.

(Mügetheil von d. Verff. aus d. *Ofvers. af K. Vet. Förhandl.* 1860.)

Die zu diesen Versuchen angewandte Thorerde war dargestellt aus dem Orangit, indem man das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte, die Kieselsäure abschied und mit ätzendem Ammoniak alle damit fällbaren Stoffe niederschlug. Dieser Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und eine beim Kochen gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali hinzugesetzt. Das dadurch ausgefällte Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Thorerde wurde mit schwefelsaurer Kalilösung ausgewaschen, in Wasser gelöst und die Thorerde mit Ammoniak gefällt und ausgewaschen. Da möglicherweise der Niederschlag etwas Kali enthalten und ein Theil der Thorerde ein basisches Salz bilden konnte, so wurde er in Salpetersäure gelöst und die Thorerde abermals mit Ammoniak gefällt, gewaschen und geglüht. Sie war nun schwach gelblich und hatte ein spec. Gewicht von 9,08.

Die Tantalsäure war auf gewöhnliche Weise aus Hjelmit von Nya Kårarfvet dargestellt. Sie war durch Glühen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlenaurem Natron befreit von Wolframsäure und Zinnoxid.

Die Krystallisationsversuche wurden nach der von Ebelmen für ähnliche Untersuchungen angegebenen Weise bewerkstelligt. Es wurde nämlich eine Portion von 2,24 Grm. Thorerde mit dem Vierfachen ihres Gewichts an verglastem Borax, und eine andere Portion von 1,34 Grm. mit dem Doppelten ihres Gewichts an geschmolzener Borsäure gemengt. Die Tantalsäure dagegen wurde in zwei Portionen von 1,5 und 3,0 Grm. mit dem Vierfachen ihres Gewichts an geschmolzenem Phosphorsalz vermengt. Die Thorerde-Gemenge wurden in flache Platinschalen, und die Tantal-

säure-Gemenge in kleine Platintiegel gelegt. Die Platingefäße wurden, umgeben von Talkerde, in unglasurte Porcellangefäße gestellt, und diese wiederum in gewöhnliche Thonkapseln, wie sie in den Porcellanfabriken gebraucht werden. Das Ganze wurde in einen der Oefen der Porcellanfabrik zu Rörstrand gebracht, als derselbe gerade im Laufe einer Brennung stand. Die stärkste Hitze in einem solchen Ofen dauert 48 Stunden und die Abkühlung geschieht sehr langsam.

Nur der mit Borax geschmolzene Theil der Thorerde gab Krystalle. Im Boraxglase konnte man zwei Lagen unterscheiden, nämlich oben auf ein durchsichtiges Glas und auf dem Boden der Schale eine undurchsichtige weiße Masse. In dem klaren Boraxglase fanden sich hie und da einige größere braungefärbte Krystalle eingesprengt, und solche hatten sich auch an die Wand der Schale abgesetzt. Als die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, blieben die braunen Krystalle ungelöst, ebenso der weiße Bodensatz, welcher ein schweres hartes Pulver bildete, das sich unter starker Vergrößerung als aus lauter Krystallen bestehend erwies, ganz den größeren, braunen, mit bloßem Auge erkennbaren gleichend. Bedeutend Thorerde, die beim Erkalten nicht aus dem Borax herauskrystallisirt war, fand sich auch in der Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Die an der Wand der Platinschale sitzenden Krystalle waren nur von Hexaëdflächen begrenzt und bildeten vermuthlich vierseitige, durch basische Endflächen abgestumpfte Prismen. Die losen Krystalle dagegen hatten das in Fig. 7 Taf. VIII abgebildete Ansehen. Die Prismen waren hier nicht angestumpft durch basische Endflächen, sondern von einer, wenigstens gewöhnlicherweise einspringenden, traubigen vierseitigen Pyramide, und die Krystalle glichen also den gewöhnlichen ausgehöhlten Bildungen beim Kochsalz. Bei den Thorerde-Krystallen wurden diese einspringenden Pyramiden jedoch nur an zwei einander gegenüberliegenden Seiten angetroffen, und diese Pyramiden waren auch allzu traubig, um auf das reguläre System zurückgeführt werden

zu können. Noch weniger schienen diese Krystalle durch eine Zwillingsbildung zu entstehen, denn man konnte bei Untersuchung einiger der einfachen Krystalle keine anderen einspringenden Winkel bemerken als die, welche von den besagten Pyramiden herrührten. Sie dürften daher als dem tetragonalen System angehörig betrachtet werden müssen, obgleich die Pyramidenflächen durch ein analoges Verhalten, wie es beim Kochsalz stattfindet, nicht aus-, sondern einspringend sind. Andere Flächen als $m = \alpha p$ und $n = p$ konnten an diesen Krystallen nicht bemerkt werden. Die einspringende Pyramidenfläche bildete mit der Prismenfläche einen Winkel $= 77^\circ 30' 1)$.

Die Neigung zwischen der ausspringenden Pyramide und dem Prisma würde folglich $= 102^\circ 30'$ gewesen seyn.

Diese Winkel führen zu dem Axenverhältniß

$$a : c = 1 : 0,1568,$$

welches Verhältniß wiederum giebt:

$$n : n' = 162^\circ 24'$$

$$n : n'' = 155 \quad 0$$

$$m : n = 102 \quad 30.$$

Die Thorerdekrystalle sind sehr oft so regelmäfsig ausgebildet wie die vollständigsten Krystallmodelle. Zuweilen sind sie indeß zu platten Parallelepipeden oder Tafeln ausgebreitet. Durchkreuzungs-Zwillingskrystalle kommen oft vor, obwohl es nicht möglich war, die Lage derselben zu bestimmen.

Diese Betrachtungsweise der Thorerdekrystalle wird dadurch noch wahrscheinlicher, dafs, wenn sie richtig ist, die Thorerde isomorph wird mit Zinnoxid und Titansäure (Rutil), auch, wenn G. Rose's Betrachtungsweise des Zirkons und der Zirkonerde richtig ist, mit Zirkonerde. Bei diesen Stoffen verhalten sich:

- 1) Bei der Thorerde und der Tantalsäure wurden die Winkel mittelst eines an einem Nacet'schen Mikroskop befestigten Oculargoniometers gemessen. Sie sind also nur approximativ.

Zinnoxid $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0,1679; \infty p : \frac{1}{4}p \dots 103^{\circ} 21'$

Rutil $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0,1610; \infty p : \frac{1}{4}p \dots 102^{\circ} 50'$

Zirkon $a : \frac{1}{4}c = 1 : 0,1601; \infty p : \frac{1}{4}p \dots 102^{\circ} 46'$

Thorerde $a : c = 1 : 0,1568; \infty p : p \dots 101^{\circ} 30'$

Die bei der Thorerde vorkommende Pyramidenfläche $\frac{1}{4}p$ findet man auch bei den Krystallen des Zinnerzes von Pitkäranta.

Wenn diese Annahme rücksichtlich der Krystallform richtig ist, muß die Thorerde angesehen werden nicht als Th oder $\ddot{\text{Th}}$, sondern als $\ddot{\text{Th}}$.

Das specifische Gewicht der eben beschriebenen Thordekrystalle wurde durch zwei Bestimmungen = 9,21 und 9,20 erhalten.

Nachdem sie gepulvert worden, lösten sie sich träge in Schwefelsäure. Als 0,4642 Grm. mit Schwefelsäure behandelt wurden, lösten sich 0,2757, und mit Ammoniak wurde ein Niederschlag von Thorerde = 0,2760 erhalten. Die Krystalle bestanden folglich aus reiner Thorerde.

Das geschmolzene Gemenge von Tantalsäure und Phosphorsalz bildete ebenfalls zwei verschiedene Lagen, nämlich oben eine durchsichtige und am Boden des Tiegels eine weißse undurchsichtige. Einige mit dem Auge erkennbare Krystalle konnten nicht bemerkt werden. Als das Phosphorsalzglas mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde, bildete die ganze Masse eine steife Gallerte. Als mehr Wasser hinzugesetzt und das Ganze stark umgerührt wurde, schied sich indess leicht ein schweres, auch bei starker Vergrößerung nicht krystallinisch erscheinendes Pulver ab, nebst einigen größeren, auch sehr schweren Krystallnadeln, welche sich durch Schlämmen leicht befreien ließen von dem äußerst gallertartigen, durch die Salzsäure aus dem Phosphorsalz abgeschiedenen Tantalsäurehydrat. Diese Krystalle hatten offenbar ein sehr hohes spec. Gewicht, aber zur Bestimmung desselben reichte ihre Menge nicht aus. Sie lösten sich nicht in Säuren und vor dem Löthrohr verhielten sie sich ganz wie Tantalsäure. In Phosphorsalz lösten sie sich, sowohl in der Oxydations- als Reductionsflamme, zu einer

klaren farblosen Perle, und mit Borax gaben sie ein Glas, welches leicht unklar geflattert werden konnte. Ungeachtet, wegen Mangels an Material, eine vollständige Untersuchung mit denselben nicht vorgenommen werden konnte, dürfte man sie doch, theils nach ihrer Bildungsweise, theils nach den angeführten Reactionen, als aus reiner Tantalsäure bestehend ansehen können.

Die Krystalle Fig. 8, Taf. VIII, bildeten durchsichtige, farblose rhombische Prismen ($\propto p = m$), welche durch eine der längeren Diagonalen parallelen Domafläche ($\bar{p} \propto = n$) abgestumpft waren. Ueberdies kamen $3\bar{p} \propto(o)$ und $4p \propto(q)$ vor, jedoch minder gut ausgebildet.

$$a : b : c = 1 : 0,8288 : 0,8239$$

	gemessen:	berechnet:
$m : m' \dots$	$100^\circ 42'$	$100^\circ 42$
$\alpha \dots$	$122 \quad 23$	$122 \quad 23$
$\beta \dots$	154	$152 \quad 17$
$\gamma \dots$	156	$158 \quad 29$
$n : n' \dots$		$90 \quad 20$
$o : o' \dots$		$146 \quad 37$
$q : q' \dots$		$146 \quad 14$

Zuweilen kommen auch Zwillingskrystalle vor, wie es scheint, von zweierlei Art, nämlich theils mit p , theils mit $2p$ zur Zwillingsfläche und mit $\propto p$ zur gemeinsamen Fläche.

Da sich die Tantalsäure als stöchiometrisch gleich zusammengesetzt mit der Titansäure ansehen läßt, so könnte man vermuthen, daß die genannten Krystalle isomorph wären mit der rhombischen Form der Titansäure, dem Brookit. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Aus den von Miller gegebenen Winkeln kann man für den Brookit folgendes Axenverhältniß berechnen

$$a : b : c \left\{ \begin{array}{l} = 1 \quad : 0,8416 : 0,9422 \\ = 1,1882 : 1 \quad : 1,1195 \\ = 1,0614 : 0,8932 : 1 \end{array} \right.$$

Diese Axenwerthe scheinen nicht mit den vorhin angegebenen Axen der Tantalsäure in einem einfachen Verhältnisse zu stehen.

XI. Zur Theorie der Beugungserscheinungen; von G. R. Dahlander,

Lehrer der Physik an der höheren Gewerbschule zu Gothenburg.

Bei der mathematischen Theorie von der Beugung des Lichtes hat man bisher beinahe ausschliesslich nur diejenigen Erscheinungen behandelt, die durch das Fallen des Lichtes durch kleine Oeffnungen entstehen, deren Form durch geradlinige Figuren bestimmt wird. Durch die berühmte Arbeit von Schwerd »Die Beugungserscheinungen« kann auch dieser Theil der Lichtbewegung als beinahe abgeschlossen betrachtet werden. Weniger entwickelt ist dagegen noch die Beugungstheorie bei dem Durchgange des Lichtes durch kleine Oeffnungen, deren Form durch Curven bestimmt wird, und, soweit mir bekannt, ist der Kreis die einzige Curve, welche man in dieser Hinsicht bisher untersucht hat. Aber die Art, in der Schwerd bei dieser Untersuchung zu Wege geht, indem er nämlich den Kreis als ein Vieleck mit einer grossen Anzahl von Seiten betrachtet, ist eine solche, dass man keinen Anlass hat zu hoffen, dass dieselbe mit ihrer Anwendung auf andere Curven es möglich machen werde, einfache Gesetze in Betreff der Lichtbewegung bei weniger einfachen Formen der beugenden Oeffnungen aufzufinden.

In der folgenden Abhandlung werde ich nun zuerst zwei einfache Theoreme über die Beugung des Lichtes beweisen, welche mir geeignet scheinen, die Behandlung mehrerer hierher gehörigen Probleme in hohem Grade zu erleichtern, und dann werde ich die Anwendung dieser Theo-

reme auf die Untersuchung der Lichtbeugung bei ellipsenförmigen Oeffnungen zeigen. Angenommen wird wie gewöhnlich, daß die einfallenden Lichtwellen eben seyen, daß die Oeffnung in einem ebenen Schirm genommen sey, und daß die Beugungserscheinung durch ein Fernrohr oder auf einem Schirm beobachtet werde, der in einer solchen Entfernung von der Oeffnung aufgestellt ist, daß man die Strahlen, die von verschiedenen Punkten der Oeffnung auf einen Punkt auf den Schirm fallen, als parallel ansehen kann.

1) Bei der Beugung des Lichtes durch eine Oeffnung, deren Form durch eine Curve mit Mittelpunkt bestimmt wird, hat der hindurchfallende und in einer gewissen Richtung gebeugte Lichtstrahl dieselbe Phase wie ein Lichtstrahl, welcher direct von dem Mittelpunkt der Curve in der fraglichen Richtung gefallen ist.

Beweis. Man nimmt *ACFK* (Fig. 9 Taf. VIII) als die beugende Oeffnung an, deren Mittelpunkt *O* ist, und ferner, daß die einfallenden Lichtwellen die Ebene der Oeffnung in der Richtung von Linien schneiden, welche parallel mit *MN* sind, sowie daß *NP* die Durchschnittslinie einer gegen die in einer gewissen Richtung gebeugten Strahlen winkelrecht stehenden Ebene und der Oeffnungsebene ist. Ferner nimmt man zwei gleiche Flächenelemente bei *R* und *S* an, welche mit Bezug auf *O* symmetrisch in der beugenden Oeffnung belegen sind, sowie auch Linien, die durch *R* und *S* parallel mit *MN* und *NP* gezogen sind. Jeder Punkt auf der Linie *TK* hat dann denselben winkelrechten Abstand von der durch *MN* gehenden einfallenden Lichtwelle und dasselbe Verhältniß findet auch mit jedem Punkte auf der Linie *DG* statt. Die auf den Linien *LH* und *BE* befindlichen Punkte haben wiederum denselben Abstand auf der durch *NP* gehenden und gegen den gebeugten Strahl winkelrechten Ebene. Läßt man nun die in der Figur mit *p*, *p'* und *p''* bezeichneten Linien den Abstand der Punkte *O*, *R* und *S* von der durch *MN* gehenden Ebene, sowie die mit *q*, *q'* und *q''* bezeichneten den

Abstand derselben Punkte von der durch NP gehenden Ebene vorstellen, so kann man mit $p+q$, $p'+q'$ und $p''+q''$ den Weg bezeichnen, den die durch die Punkte O , R und S gehenden parallelen Lichtstrahlen zwischen den beiden genannten Ebenen zurückgelegt haben. Sucht man nun den Wegunterschied der durch R und S fallenden Strahlen in Bezug auf den durch O fallenden Strahl, so findet man bei Beachtung der durch die Figur unmittelbar gegebenen Verhältnisse $p = \frac{p'+p''}{2}$ und $q = \frac{q'+q''}{2}$, dafs der Wegunterschied für R ist $\frac{p'+q'}{2} - \frac{p''+q''}{2}$ und für S ist $\frac{p''+q''}{2} - \frac{p'+q'}{2}$, oder dafs die Wegunterschiede der beiden symmetrisch belegenen Strahlen mit Bezug auf O gleich sind, aber entgegengesetzte Zeichen haben. Um die entsprechenden Phasenunterschiede zu erhalten, mufs man die Wegunterschiede mit $\frac{2\pi}{\lambda}$ multipliciren, wo dann λ die Wellenlänge bezeichnet. Nimmt man nun an, dafs die Linie AB (Fig. 10 Taf. VIII) ihrer Länge und Richtung nach die Amplitude eines Aethermolecüls auf dem betrachteten durch O (Fig. 9) fallenden Lichtstrahl ist, und sind CD und EF zwei gleiche Linien, welche die Amplitude und Richtung der in derselben ebenen Lichtwelle auf den Strahlen durch R und S befindlichen Aethermolecüle bezeichnen, so müssen die Winkel DGB und $BGF = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{p'+q'}{2} - \frac{p''+q''}{2} \right)$ seyn. Der Punkt G bezeichnet hierbei die Projection des resultirenden Lichtstrahls. Da man nun, wie bekannt, Amplituden nach denselben Gründen zusammensetzen kann wie Kräfte, so folgt daraus, dafs der aus den beiden Strahlen durch R und S zusammengesetzte Lichtstrahl dieselbe Phase wie der durch O fallende Strahl haben mufs. Für jedes andere Paar von mit Bezug auf O symmetrisch belegenen, gleichen Flächenelementen der beugenden Oeffnungen findet man, dafs ihre Resultante dieselbe Phase wie der Strahl hat, welcher direct von Q geht und man kann hieraus leicht die Richtigkeit des aufgestellten Satzes finden.

Dieser Satz kann unter andern Anwendungen auch beim Kreise, bei der Ellipse, sowie bei Parallelogrammen und regelmäßigen Vielecken mit einer geraden Anzahl Seiten angewandt werden. Was das Parallelogramm betrifft, so hat schon Billet in seinem »*Traité d'Optique Physique*« T. 1, p. 217 angemerkt, daß die Phase des Resultantstrahles dem Strahl entspricht, welcher durch den Schnidepunkt der Diagonalen geht, obgleich er dieses in einer ganz andern Weise herleitet als in dem Obigen.

Aus dem entwickelten Satze kann man einen andern herleiten über die Intensität eines in einer gewissen Richtung gebeugten Lichtstrahls. Bezeichnet man nämlich das Flächenelement mit $d\alpha$ und erinnert sich, daß die Resultante gleich ist der Summe der in die Richtung der Resultanten fallenden Projectionen der Componenten, so findet man 2) die Intensität des in einer gewissen Richtung gebeugten Lichts wird bezeichnet mit $\left[2 \int \cos \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{p' + q'}{2} - \frac{p'' + q''}{2} \right) d\alpha \right]^2$, wenn man die Intensität des durch die Einheit des Flächenmaasses direct gegangenen Lichtes als Einheit annimmt.

Es soll nun die Anwendung des oben erwähnten Satzes auf die Untersuchung der Beugung des Lichtes durch eine elliptische Oeffnung gezeigt werden, wobei angenommen wird, daß die einfallenden Lichtwellen mit der Fläche der Oeffnung parallel seyen. Lasse man Fig. 11 Taf. VIII diese elliptische Oeffnung vorstellen, sowie NP die Durchschnittslinie einer gegen die Richtung des betrachteten Lichtstrahls winkelrecht stehenden Ebene und der Ebene der Oeffnung; nimmt man ferner an, daß die Linie NP die Ellipse tangire, welches man dieselbe immer durch eine passende Wahl der winkelrechten Ebene thun lassen kann. Lasse man MN eine solche Linie in der Fläche der Oeffnung seyn, daß NP und MN die Richtung zweier conjugirten Diameter zur Ellipse bestimmen, AF parallel mit NP und CJ mit NM . Die Lichtstrahlen, welche parallel von Punkten der Oeffnung ausgehen, die sich auf einer mit NP parallelen Linie befinden, müssen natürlich dieselbe Phase haben. Die

Richtung der Lichtstrahlen kann bestimmt werden durch die Länge $2a'$ des Diameters CJ in der Ellipse, welcher parallel mit NM ist, und durch den Winkel $MNT = \varphi$, der gebildet wird von der Linie MN , welche parallel mit dem Conjugat-Diameter CJ ist, und von einer Linie NT , welche den Punkt N verbindet mit dem Schnidepunkt D einer vom Punkt B auf MN in der Richtung des Lichtstrahls gezogenen Linie und der gegen den Strahl durch NP winkelrecht gelegten Ebene. Dieses Coordinatensystem ist ganz besonders bequem anzuwenden.

Die Gleichung für die Ellipse, angewandt auf die erwähnten Conjugatdiameter, ist $a'^2 y^2 + b'^2 x'^2 = a'^2 b'^2$. Betrachtet man ein Flächenelement $2y \sin \varphi dx$, dessen Punkte alle denselben Abstand von der gegen die Lichtstrahlen winkelrecht liegenden Ebene haben, so entspricht dasselbe dem Flächenelemente dA in dem Ausdrucke der Lichtintensität.

Die entsprechende Phase ist $\frac{2\pi}{\lambda}(q' - q'') = -\frac{2\pi x \sin \varphi}{\lambda}$. Bezeichnet man die Intensität mit J , so erhält man daher

$$\sqrt{J} = 4b' \sin \varphi \int_0^{a'} \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a'^2}} \cos \frac{2\pi x \sin \varphi}{\lambda} dx.$$

Nehmen wir dabei an $\frac{x}{a'} = y$, sowie $\frac{2\pi a' \sin \varphi}{\lambda} = m$ und den Flächeninhalt der Ellipse $= A$, so erhält man

$$\sqrt{J} = \frac{4A}{\pi} \int_0^1 \sqrt{1 - y^2} \cos my dy.$$

Man findet, daß die Intensität des Lichtes für alle Richtungen dieselbe bleibt, wo m constant ist und wo auch $a' \sin \varphi$ constant ist, wenn man nur homogenes Licht in Betrachtung zieht. Aber $a' \sin \varphi$ ist die eines durch den Mittelpunkt gehenden Strahles, dessen Länge von der durch die Tangente NP gehenden Fläche begränzt wird. Um die Richtung der Strahlen zu erhalten, welche gleiche Intensität haben, braucht man nur um den Mittelpunkt der Ellipse Sphären mit ungleichen Radien und den ungleichen Wer-

then von m entsprechend zu beschreiben, Tangenten an die Ellipse in ungleichen Punkten zu ziehen und durch diese Tangenten Ebenen zu legen, welche eine von den Sphären tangiren; diejenigen Strahlen, die gegen diese Ebenen winkelrecht sind, haben dann dieselbe Lichtintensität. Mit Hülfe der descriptiven Geometrie würde man diese Richtungen für gleiche Intensität leicht construiren können; noch leichter aber kann das dadurch geschehen, daß man den Durchschnitt zwischen den mit gleicher Intensität gebeugten Strahlen und einer Ebene bestimmt, die parallel mit der Ebene der Oeffnung und vor derselben gezogen ist; das giebt auch die Formen bei den Curven, welche die Lichtmaxima und die Lichtminima ausmachen, wo man das Beugungsphänomen auf einem Schirm beobachtet, der in einem bedeutenden Abstand von der Oeffnung vor derselben aufgestellt ist. Man lasse nun die Gleichungen der Ellipse auf die Principal-Axen angewandt $a^2 y^2 + b^2 x^2 = a^2 b^2$ seyn, und nehme ferner ein Coordinatensystem im Raume an, dessen Anfang in dem Mittelpunkt der Ellipse ist, x -Axe parallel mit der größeren Axe der Ellipse, y -Axe mit ihrer kleineren, sowie z -Axe winkelrecht gegen die vorigen und als positiv in der Richtung des Lichtes genommen.

Die Gleichung für die Sphäre, nach welcher die Ebenen tangirend gezogen werden sollen, ist $x^2 + y^2 + z^2 = k^2$, sowie die Gleichung für eine Tangente an die Ellipse in dem Punkte α, β ist

$$z = 0, y + \frac{b^2}{a^2} \frac{\alpha}{\beta} x = \frac{b^2}{\beta}.$$

Eine durch diese Tangente gezogene Ebene hat zur Gleichung

$$y + \frac{b^2}{a^2} \frac{\alpha}{\beta} x + Cz = \frac{b^2}{\beta}.$$

Damit diese Ebene die Sphäre tangire, müssen $\frac{dz}{dx}$ und $\frac{dz}{dy}$ für die Ebene und Sphäre gleich seyn. Dadurch erhält man die Gleichungen

$$\frac{b^2}{a^2} \frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{C} = \frac{x'}{z'} \quad \text{und} \quad \frac{1}{C} = \frac{y'}{z'},$$

wo dann x' , y' , z' Coordinaten für die Tangirungspunkte sind. Diese Coordinaten müssen den Gleichungen

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = k^2 \text{ und } y' + \frac{b^2}{a^2} \frac{\alpha}{\beta} x' + Cz' = \frac{b^2}{\beta}$$

noch weiter genügen. Aus diesen vier Gleichungen kann man C sowie die drei Coordinaten für den Tangirungspunkt, welcher hier in Frage kommt, bestimmen, und diese sind

$$z' = \frac{k}{b^2 a^2} \sqrt{b^4 a^4 - k^2 (a^4 \beta^2 + b^4 \alpha^2)}$$

$$y' = \frac{\beta k^3}{b}$$

$$x' = \frac{\alpha k^3}{a^2}.$$

Die Gleichungen für eine Linie, welche durch den Anfangspunkt und durch den Tangirungspunkt geht, werden demnach

$$y = \frac{a^2}{b^2} \frac{\beta}{\alpha} x$$

$$z = \frac{1}{b^2 k \alpha} \sqrt{b^4 a^4 - k^2 (a^4 \beta^2 + b^4 \alpha^2)} x$$

Eliminirt man nun α und β aus diesen beiden Gleichungen sowie aus der Gleichung $a^2 \beta^2 + b^2 \alpha^2 = a^2 b^2$, so erhält man die Gleichung für die Kegelfläche der durch den Mittelpunkt gehenden Strahlen mit gleicher Intensität. Diese Gleichung ist

$$k^2 (x^2 + y^2 + z^2) - (a^2 x^2 + b^2 y^2) = 0.$$

Sucht man den Durchschnitt dieser Kegelfläche und der Ebene $z = l$, so erhält man dessen Gleichung, angewandt auf x - und y -Aren parallel mit dem vorigen, und deren Anfang liegt in dem Schnidepunkte zwischen den Raumcoordinaten, z -Axe und der Ebene, welche ist

$$y^2 (b^2 - k^2) + x^2 (a^2 - k^2) = k^2 l^2.$$

Ist $a > b > k$, so ist das die Gleichung für eine Ellipse,

deren grössere Axe $= \frac{2kl}{\sqrt{b^2 - k^2}}$ und kleinere Axe $= \frac{2kl}{\sqrt{a^2 - k^2}}$

ist. Ist $a > b = k$, so ist das die Gleichung für zwei gerade Linien, parallel mit der y -Axe, mit einem Abstand $\pm \frac{2kl}{\sqrt{a^2 - k^2}}$ von derselben. Ist endlich $a > k > b$, so ist das die Gleichung für eine Hyperbel, deren Transversalaxe mit der x -Axe zusammenfällt. Man kann sich nun einen klaren Begriff von der Form der Curven machen, welche von den Lichtmaxima und den Lichtminima auf einem vor die Oeffnung gestellten Schirm gebildet werden. Bei den inneren Theilen der Beugungsfigur sind sie Ellipsen, deren größere Axen parallel mit der kleineren Axe der elliptischen Oeffnung sind und deren Excentricität nach ausen hin vergrößert wird. Sie werden darauf Hyperbeln, deren Asymptoten nach ausen immer spitzere Winkel mit einander bilden.

Um die Intensität der ungleichen Lichtmaxima zu bestimmen, könnte man den numerischen Werth von

$$\frac{4A}{\pi} \int_0^1 \sqrt{1-y^2} \cos my \, dy$$

für die ungleichen Werthe von m berechnen; aber in der Sache selbst ist das überflüssig, weil diese Lichtmaxima dieselbe Intensität haben wie die entsprechenden, die bei dem Gange des Lichtes durch eine kreisförmige Oeffnung von demselben Flächeninhalt entstanden sind. Dafs es sich so verhält, ersieht man sogleich aus dem für die Intensität gefundenen Ausdruck und dieses bestimmt eine neue merkwürdige Eigenschaft in Rücksicht auf die Beugung des Lichtes durch eine ellipsenförmige Oeffnung. Man kann deshalb, um die Lage und Intensität der Lichtmaxima zu finden, die von Schwerd für den Kreis berechneten Tabellen benutzen.

Gothenburg, den 24. Mai 1860.

XII. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Zinkoxydlösungen von verschiedener Concentration; von W. Wernicke.

Wie schon lange bekannt ist, werden neutrale oder basische Lösungen von essigsaurem Bleioxyd durch Kohlensäure in der Art partiell zersetzt, daß sich kohlensaures Bleioxyd und freie Essigsäure bildet, und zwar ist der Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd um so bedeutender, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Es liefs sich leicht vermuthen, daß auch andere Verbindungen, namentlich Zinksalze mit starken Säuren, die bekanntlich in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff eine partielle Zersetzung erleiden, unter der Einwirkung dieses Agens analoge Erscheinungen darbieten würden. Mehrere Versuche, welche so angestellt wurden, daß man vermittelst eines geeigneten Apparates einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zwei Stunden lang durch neutrale Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd leitete, dessen Zusammensetzung wegen des Krystallwassers des angewandten Salzes vorher durch mehrfache Analysen ermittelt war, haben gezeigt, daß die Niederschläge, unter sonst gleichen Umständen, sehr bedeutend mit dem Grade der Verdünnung der Lösungen zunehmen. Die beiden folgenden Tabellen enthalten die Hauptresultate der Versuche. Tab. I giebt die Gewichtsmengen des zu jeder Lösung verwandten schwefelsauren Zinkoxyds und Wassers an, sowie die in den Niederschlägen gefundenen Quantitäten von Zinkoxyd. Tab. II enthält die Zahlen, welche die Concentration der angewandten Lösungen ausdrücken und daneben die Verhältnisse des im Niederschlage enthaltenen Zinkoxyds zum ganzen in der unzersetzten Lösung enthaltenen Zinkoxyd.

Tab. I.

	Schwefelsaures Zinkoxyd.	Gelöst in Wasser	ZnO im Niederschlag.
I.	77,2898 Grm.	61,335 Grm.	1,2148 Grm.
II.	62,5926 "	100,050 "	1,5409 "
III.	39,6927 "	121,798 "	1,9404 "
IV.	33,2605 "	166,979 "	2,0962 "
V.	45,2509 "	466,378 "	3,1240 "
VI.	40,7280 "	825,840 "	3,8684 "
VII.	10,8986 "	845,476 "	1,5810 "

Tab. II.

	Neutrales Salz.	Gelöst in Wasser.	Verhältniß des ZnO im Niederschlag zum ganzen ZnO.
I.	1 Theil	0,7793 Grm.	0,05526 Grm.
II.	1 "	1,5750 "	0,08640 "
III.	1 "	3,0381 "	0,1719 "
IV.	1 "	4,9730 "	0,2215 "
V.	1 "	10,220 "	0,2427 "
VI.	1 "	20,110 "	0,3339 "
VII.	1 "	76,95 "	0,5096 "

Aus der Tabelle II sieht man, daß die Quantität des in einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlages beträchtlich durch den Grad der Verdünnung modificirt wird. Während z. B. bei der concentrirten Lösung I noch nicht $\frac{1}{17}$ des darin enthaltenen Zinkoxyds gefällt wurde, betrug der Niederschlag in der Lösung VI mehr als $\frac{1}{3}$, in der Lösung VII sogar mehr als die Hälfte; der aus der concentrirten Flüssigkeit I erhaltene Niederschlag war noch nicht der neunte Theil des aus der verdünnten VII erhaltenen.

Ich will hier noch eines Umstands erwähnen, den man bei allen angestellten Versuchen beobachten konnte, nämlich den, daß das Entstehen des Niederschlages in den spätern Perioden der Zersetzung der Zinkoxydlösungen eine beträchtliche Zeit erfordert. Nachdem nämlich die Lösungen, wie oben erwähnt, zwei Stunden lang mit Schwefelwasser-

stoff
Stund
besser
Flasch
sersto
klar
äufse
salz;
schlag
det,
bei a
ten.
perat
Weis
wärn

Di
und
dafs
zinn
Wa
mals
nem
(wel
erla
1
2
P

stoff behandelt waren, wurden sie in den folgenden zwei Stunden sich selbst überlassen, damit der Niederschlag sich besser absetze, und dann die Flüssigkeiten in verschließbare Flaschen filtrirt. Die ablaufenden, noch viel Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten waren stets vollkommen klar und blieben es auch mehrere Stunden. Erst allmählich äufserte das absorbirte Gas seine Wirkung auf das Zinksalz; nach 8 bis 14 Tagen hatte sich ein kleiner Niederschlag in Form sehr dünner durchsichtiger Blättchen gebildet, welche die Wände des Glasgefäßes bedeckten und bei auffallendem Lichte die schönsten Interferenzfarben zeigten. Die Bildung dieses Niederschlages kann nicht der Temperatur zugeschrieben werden; denn sie fand auf gleiche Weise statt, wenn die Flüssigkeit in einen kälteren oder wärmeren Raum gebracht wurde.

XIII. *Ueber freiwillige Verdampfung;* *von Dr. Med. Benjamin Guy Babington.*

(Auszug aus d. *Proceed. of the Roy. Soc. Vol. X, p. 127.*)

Die Versuche wurden mit wässerigen Lösungen von Salzen und anderen Stoffen angestellt, und zwar in der Weise, dafs sie, zu gleichem Gewicht, in flachen Schalen von verzinnem Kupferblech, mit ebenem Boden und senkrechter Wand, auf eine Waage gestellt, und nach einiger Zeit abermals gewägt wurden. Aehnliche Versuche wurden mit reinem Wasser unternommen und bei allen die Temperatur (welche die gewöhnliche war) möglichst gleich gehalten. Die erlangten Resultate waren folgende:

- 1) Bei vielen Lösungen wird die Verdampfung, verglichen mit der des Wassers, verzögert.
- 2) Diese Verzögerung steht (bei einer derselben Art von Lösung) im Verhältnifs zur Menge des gelösten Salzes.

- 3) Dieselbe ist ungleich bei verschiedenen Salzen oder anderweitigen Stoffen.
- 4) Sie ist (bei verschiedenartigen Lösungen) unabhängig von dem specifischen Gewicht.
- 5) Sie hängt auch nicht ab von der Basis der Salze.
- 6) Vielmehr scheint sie abzuhängen von dem Salzradical oder der Säure, obwohl die Base auch nicht ohne Einfluss ist.
- 7) Sie ist (im Allgemeinen) bei Salzen mit zwei Aequivalenten Säure größer als bei Salzen mit einem Aequivalent.
- 8) Gewisse Salzlösungen zeigen keine Verzögerung, einige sogar eine Beschleunigung der Verdampfung.

Für den letzten, paradoxen Satz führt er folgende Resultate an.

Gesättigte Lösungen von 1) Kaliumeisencyanür (*ferrocyanate of potassa*), 2) saurem weinsaurem Kali, 3) schwefelsaurem Kupfer, 4) chlorsaurem Kali gaben innerhalb 9^h 20' einen Verlust von resp. 34, 38, 34, 29 Gran, während reines Wasser in derselben Zeit 29 Gran verlor. Das chlorsaure Kali hatte also keine Verzögerung bewirkt.

120 Gran von 1) schwefelsaurem Kupfer, 2) Kaliumeisencyanür, 3) kohlensaurem Natron, gelöst in 1200 Gran. Wasser, zeigten nach 15 $\frac{1}{2}$ Stunden einen Verlust von resp. 1,120, 2,113 und. 3,106 Gran, während reines Wasser in derselben Zeit 4,103 Gran. verlor. Bei allen drei Salzlösungen war also die Verdampfung rascher als bei dem reinen Wasser.

XIV. Ueber die Dichtigkeit der Gemenge von Alkohol und Wasser; von Hrn. v. Baumhauer.

(Compt. rend. T. L, p. 591.)

Nachdem der Verfasser sich durch eine längere Beschäftigung mit der Alkoholometrie überzeugt hatte, daß die bisher allgemein angenommenen Resultate von Gilpin, Lowitz und Gay-Lussac sehr unrichtig sind, unternahm er neue Bestimmungen. Er bediente sich dazu eines vom Dr. Marquart in Bonn bezogenen Alkohols und eines anderen, den er sich in Amsterdam verschafft hatte. Beide wurden erstlich über stark getrocknetes kohlen saures Kali und dann fünf Mal über Aetzkalk rectificirt. So dargestellt hatte der erstere bei 15° C. das specifische Gewicht 0,7946, und der zweite bei ebenfalls 15° C. das von 0,7947, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Dieses Gewicht, welches übereinstimmte mit dem von Pouillet bei einem von Frémy dargestellten absoluten Alkohol gefundenen, änderte sich durch fernere Rectificationen nicht. Die Mengenungen wurden bei 15° in wohl graduirten Röhren vorgenommen und das dabei angewandte destillirte Wasser war durch längeres Sieden und durch Erkaltung im Vacuo vollständig von Luft befreit worden. Wägungen des Alkohols und des Wassers dienten zur Controle dieser Messungen. Die so gefundenen Resultate wurden auf Wasser von der größten Dichtigkeit reducirt; sie sind in der folgenden Tafel mit den ähnlichen von Pouillet berechneten Dichtigkeiten zusammengestellt, um die große Abweichung der neuen Resultate von diesen sichtlich zu machen.

Alkohol in 100 Vol.	Pouillet	Baumhauer	
		erste Reihe	zweite Reihe
100	0,7940	0,7939	0,7940
95	8161	8119	8121
90	8339	8283	8283
85	8495	8438	8432
			42*

Alkohol in

100 Vol.

Pouillet

Baumhauer

erste Reihe

zweite Reihe

80

0,8638

0,8576

0,8572

75

8772

8708

8708

70

8899

8837

8838

65

9019

8959

8963

60

9133

9079

9081

55

9240

9193

9196

50

9340

9301

9302

45

9432

9394

9400

40

9515

9485

9491

35

9587

9567

9569

30

9648

9635

9636

25

9692

9696

20

9746

9747

15

9799

9800

10

9855

9855

5

9919

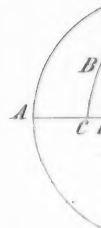
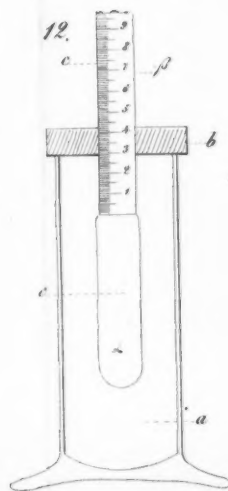
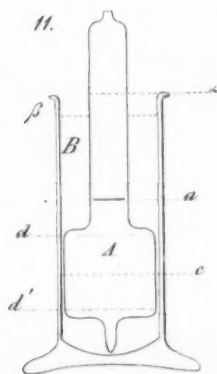
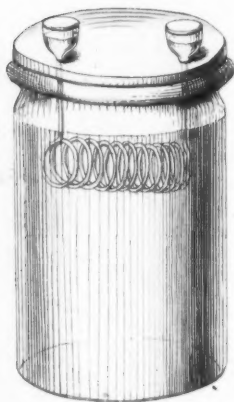
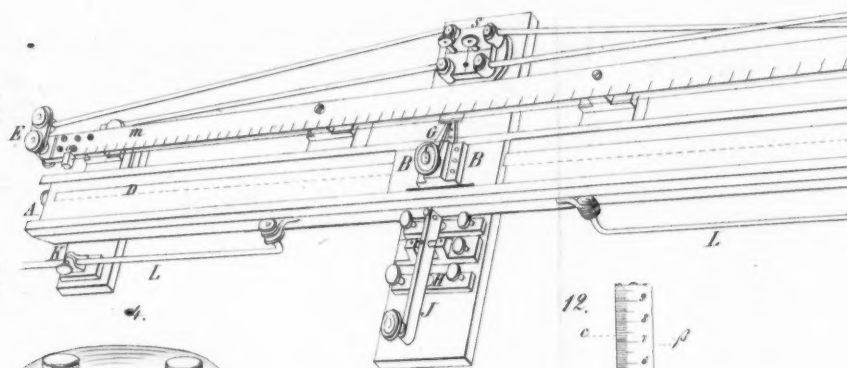
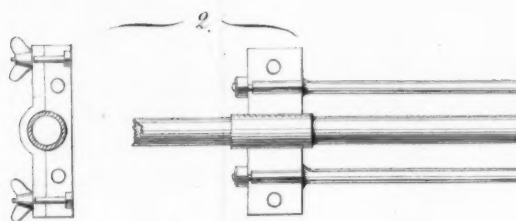
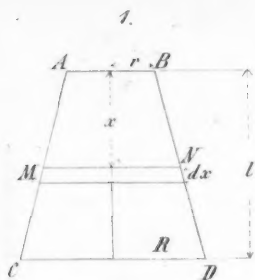
9918

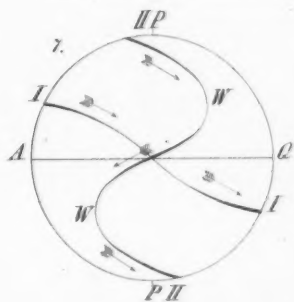
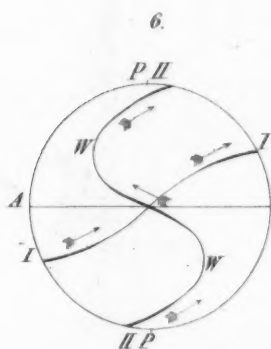
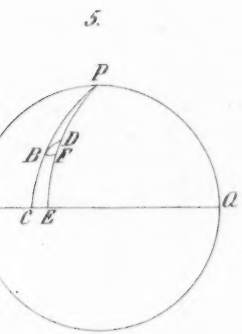
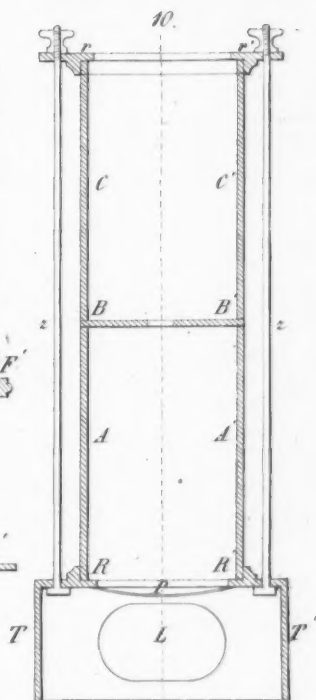
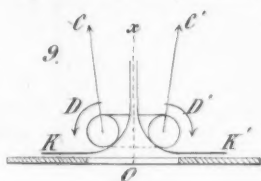
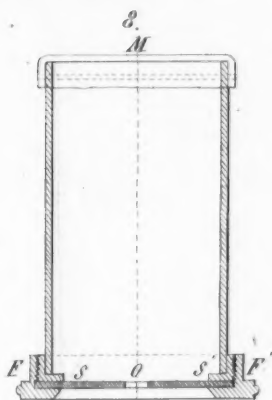
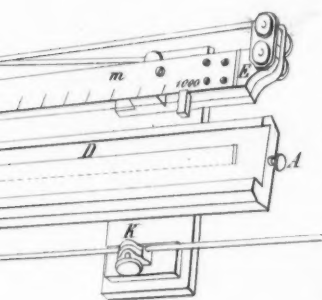
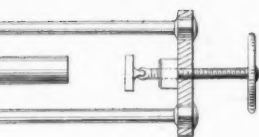
0

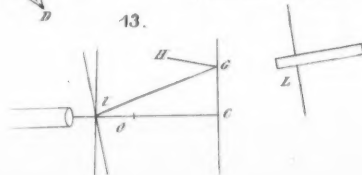
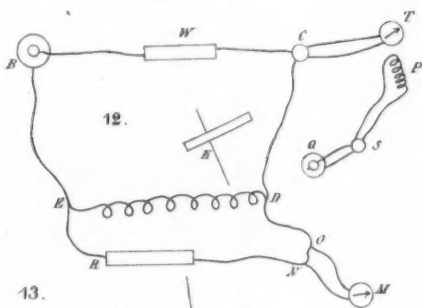
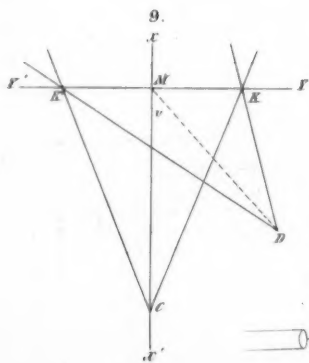
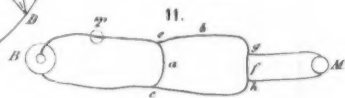
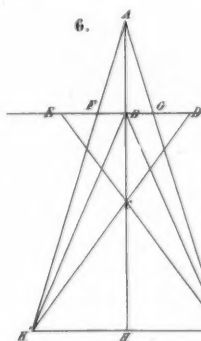
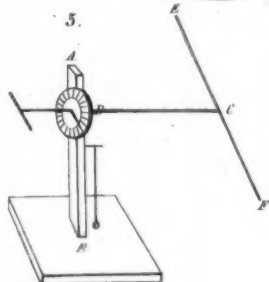
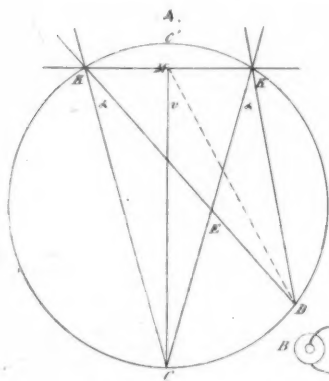
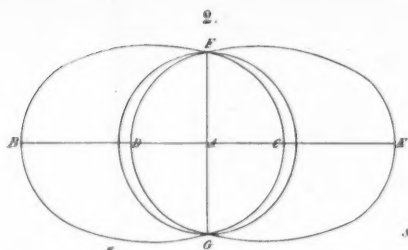
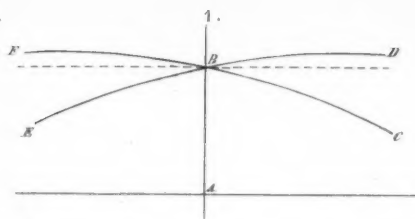
9901

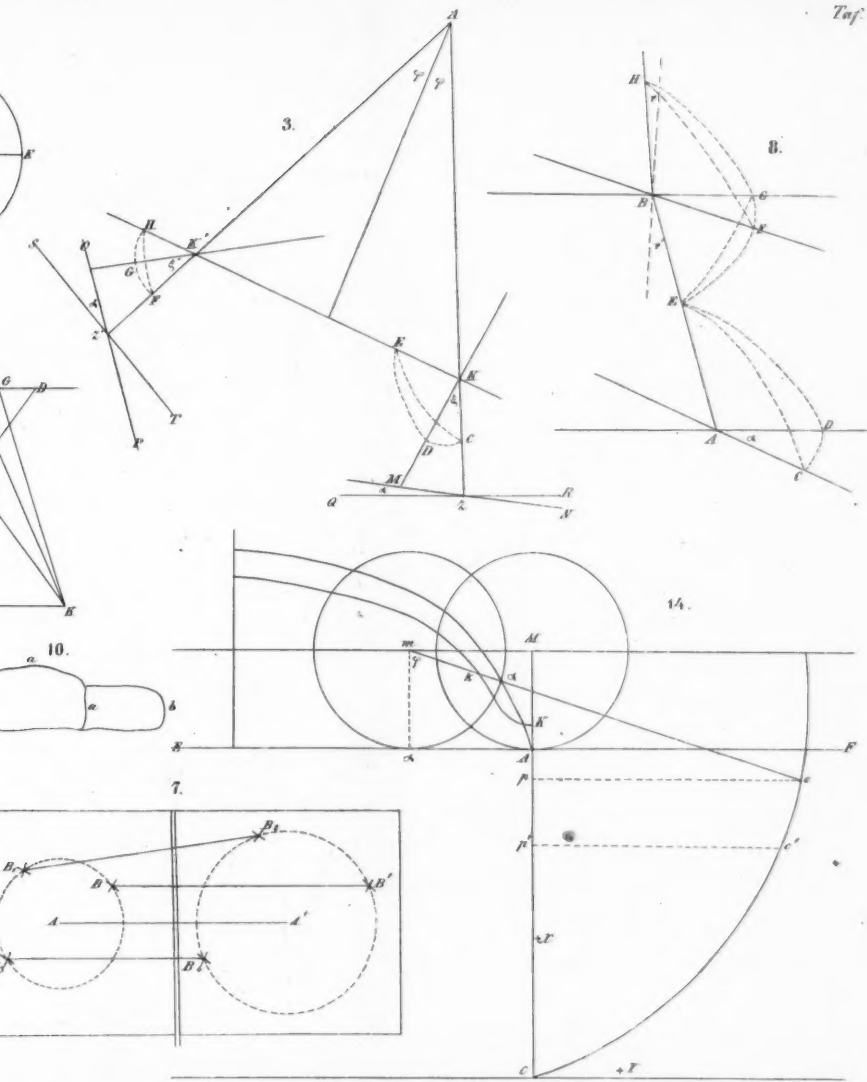
9991

9991

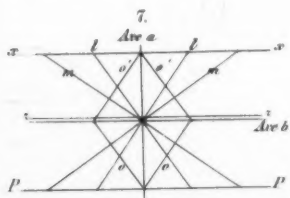
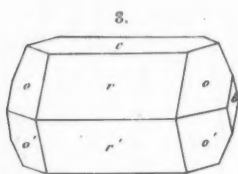
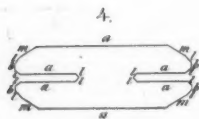
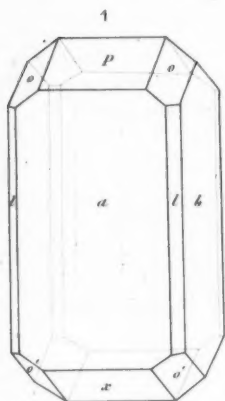
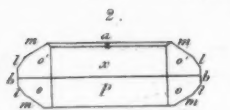




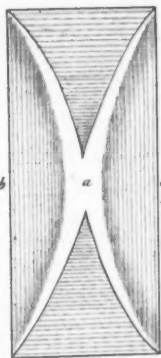




Parabenzsäure.

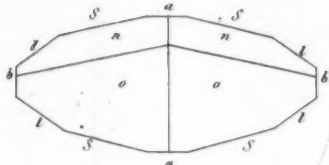


3.

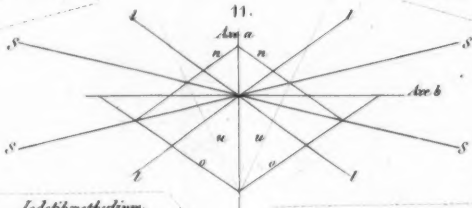


Zweifach Melghänsaures Ammoniak.

10.

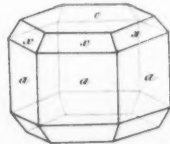


9.

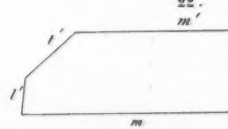


Jodethymethylum.

23.

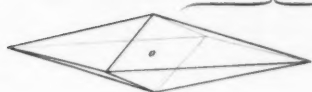


Pikrinsäure / trinitrophenol.

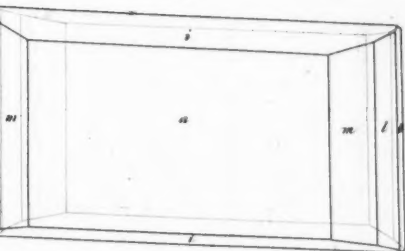


Bismut.

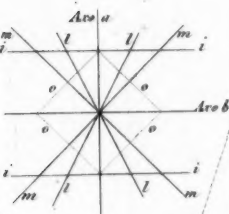
13.



12.



14.

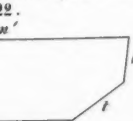


S

b

S

Phosphorsäure / Strontianerde.



19.

n'

Dihenzamid.

15.



16.



17.



26.

Nitrophosphorophosphorsäure.

Kali.

18.



Baryt.

20.



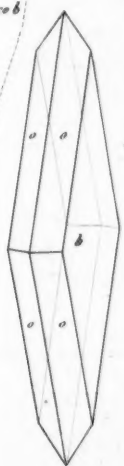
19.



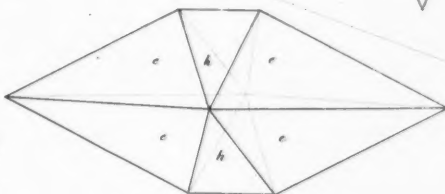
21.

*Tschersit*

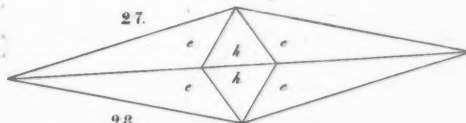
24.



25.



27.



28.

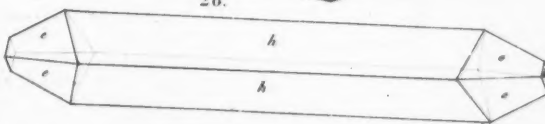
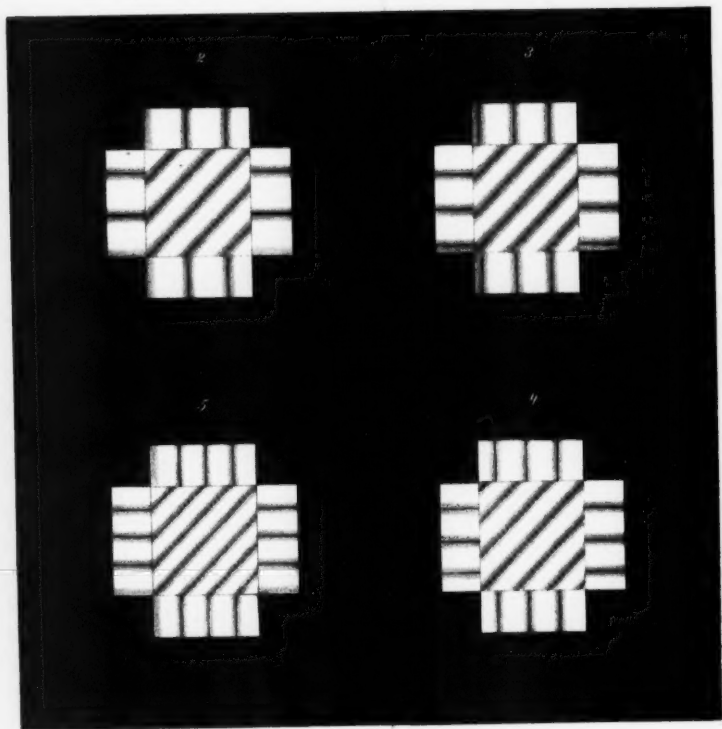
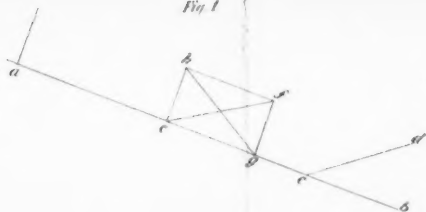
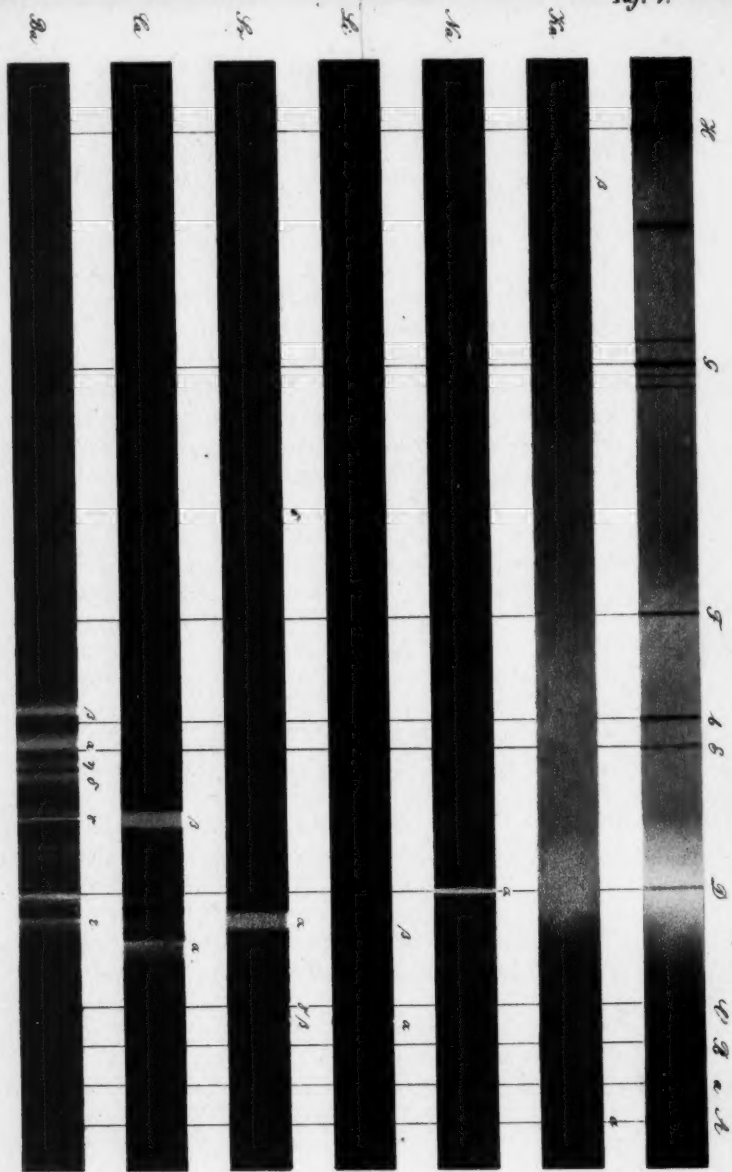


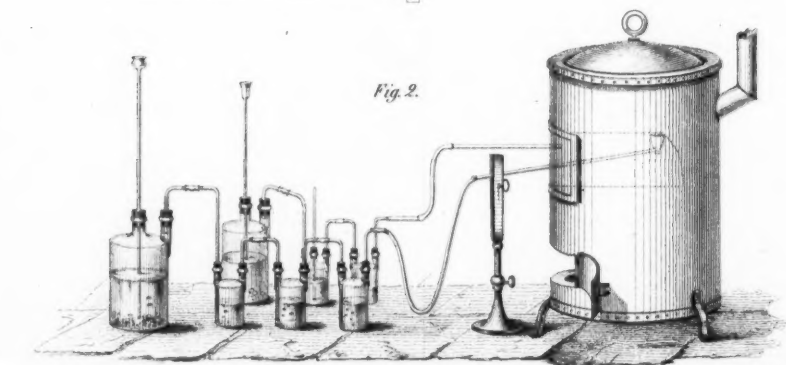
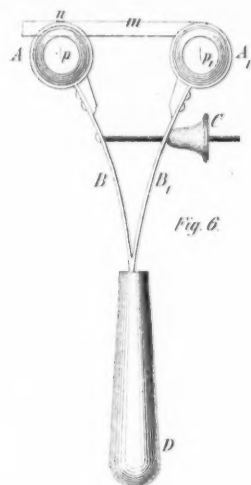
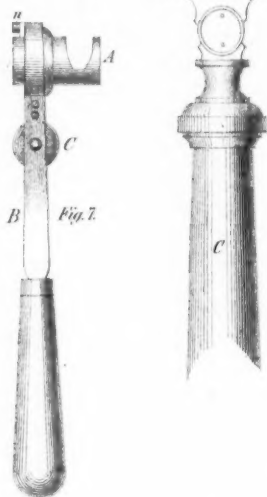
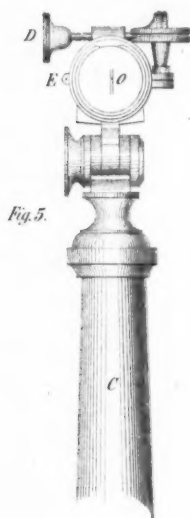
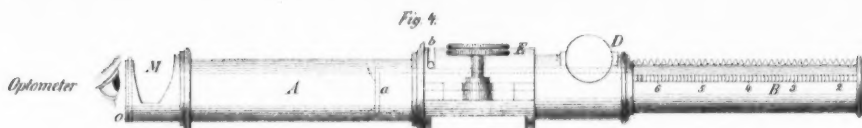
Fig. 1

Taf. III.







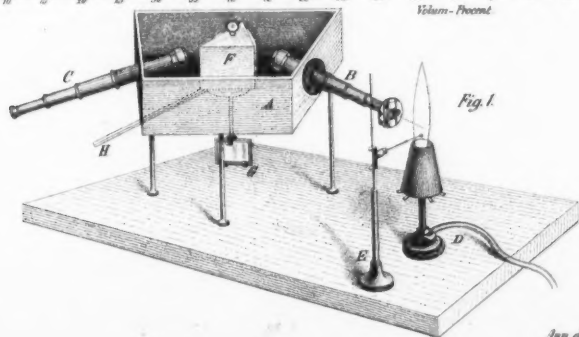
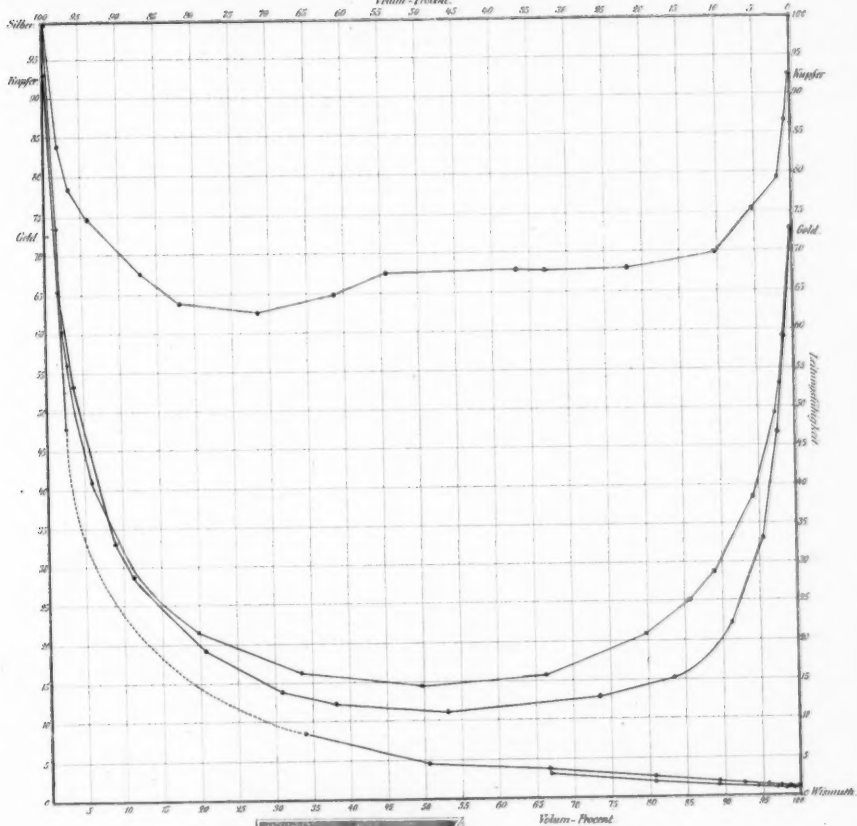


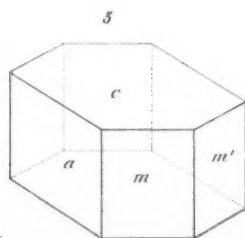
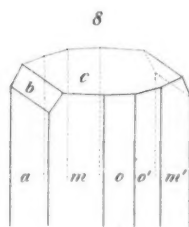
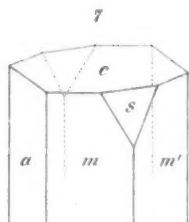
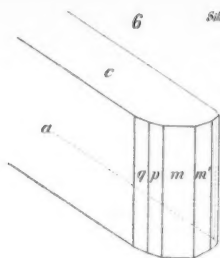
A. Schütz in Stein gast.

Fig. 8.

Taf. VI

Volum-Percent.





A. Schmitt in Bonn 1901

